

(8)

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-001599

(43)Date of publication of application : 07.01.2000

(51)Int.Cl.

C08L 61/14  
B32B 5/28  
C08G 8/28  
C08J 5/14  
C08J 9/06  
C08K 7/02  
C08L 63/00  
C08L101/00  
C09D 5/08  
C09D161/14  
C09D163/00  
C09J161/14  
C09J163/00  
F16D 69/02

(21)Application number : 11-059186

(71)Applicant : KASHIMA OIL CO LTD

(22)Date of filing : 05.03.1999

(72)Inventor : TAJIMA MASAO  
FUJII TOMOAKI  
HASEGAWA SHIN  
HAGA TAKAHIRO

(30)Priority

Priority number : 10058624 Priority date : 10.03.1998 Priority country : JP

(54) RESIN COMPOSITION BASED ON HIGHLY REACTIVE MODIFIED PHENOL RESIN, AND MOLDED ITEM, FIBER-REINFORCED RESIN PLATE, FRICTION MATERIAL, FOAM, ADHESIVE, CORROSIONPROOF COATING MATERIAL, AND FLAME RETARDANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin compsn. which gives a molded item excellent in adhesive properties, dimensional stability, strengths, resistances to abrasion, chemicals, heat, and moisture, etc., by compounding a highly reactive modified phenol resin with a curative, the phenol resin being obtd. by polycondensing a heavy oil or pitch, a phenol, and a formaldehyde compd., each in a specified amt., in the presence of a specified amt. of an acid catalyst.

SOLUTION: This compsn. comprises a highly reactive modified phenol resin and a curative, the phenol resin being obtd. by stirring, under heating, a mixture comprising 1 mol (calculated from the average mol.wt.) of a heavy oil or pitch, 0.3-10 mol of a phenol (e.g. phenol), 0.2-9 mol (in terms of formaldehyde) of a formaldehyde compd. (e.g. paraformaldehyde), and 0.01-3.0 mol of an acid catalyst (e.g. oxalic acid) to cause the polycondensation of the heavy oil or pitch, the phenol, and the formaldehyde compd. An example of the curative is hexamethylenetetramine.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(8)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-1599

(P2000-1599A)

(43)公開日 平成12年1月7日(2000.1.7)

| (51)IntCl. <sup>7</sup>              | 識別記号  | F I           | テマコード*(参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|------------|
| C 0 8 L 61/14                        |       | C 0 8 L 61/14 |            |
| B 3 2 B 5/28                         |       | B 3 2 B 5/28  | A          |
| C 0 8 G 8/28                         |       | C 0 8 G 8/28  | Z          |
| C 0 8 J 5/14                         | C F B | C 0 8 J 5/14  | C F B      |
| 9/06                                 | C F B | 9/06          | C F B      |
| 審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 36 頁) 最終頁に続く |       |               |            |

|             |                       |         |   |
|-------------|-----------------------|---------|---|
| (21)出願番号    | 特願平11-59186           | (71)出願人 | 000181343<br>鹿島石油株式会社<br>東京都千代田区紀尾井町3番6号      |
| (22)出願日     | 平成11年3月5日(1999.3.5)   | (72)発明者 | 田 嶋 正 夫<br>茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石<br>油株式会社鹿島製油所内 |
| (31)優先権主張番号 | 特願平10-58624           | (72)発明者 | 藤 井 智 彰<br>茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石<br>油株式会社鹿島製油所内 |
| (32)優先日     | 平成10年3月10日(1998.3.10) | (74)代理人 | 100081994<br>弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)                 |
| (33)優先権主張国  | 日本 (J P)              |         |   |
|             |                       | 最終頁に続く  |   |

(54)【発明の名称】 高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、摩擦材、発泡体、  
接着剤、防食塗料および難燃剤

(57)【要約】

【解決手段】 原料油としての重質油類またはピッチ類と、平均分子量から算出した原料油1モルに対して、0.3～10モルのフェノール類、ホルムアルデヒド換算で0.2～9モルのホルムアルデヒド化合物、および0.01～3.0モルの酸触媒とを混合し、加熱攪拌して、前記成分を重縮合させて得た高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、摩擦材、発泡体、接着剤、防食塗料および難燃剤。

【効果】 本発明の樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、摩擦材、発泡体、接着剤、防食塗料および難燃剤は、接着性、寸法安定性、強度および耐磨耗性等の機械的特性、および耐薬品性、耐候性、耐熱性および耐湿性などの化学的特性、特に耐熱性、耐湿性および接着性に優れている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 重質油類またはピッチ類と、平均分子量から算出した前記重質油類またはピッチ類1モルに対して、0.3～10モルのフェノール類、ホルムアルデヒド換算で0.2～9モルのホルムアルデヒド化合物、および0.01～3.0モルの酸触媒の混合物を加熱攪拌して、前記重質油類またはピッチ類、フェノール類およびホルムアルデヒド化合物を重縮合させて得られた高反応性変性フェノール樹脂、および(C1)硬化剤からなる高反応性変性フェノール樹脂組成物。

【請求項2】 (A) 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂組成物を成形してなる成形体。

【請求項3】 さらに、(E) 繊維基材を含むことを特徴とする請求項2記載の成形体。

【請求項4】 (E) 繊維基材と、該繊維基材を結合するマトリックスとを含み、前記マトリックスが、(A) 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、(B) エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が硬化されてなり、かつ(E) 繊維基材が、シート状あるいはテープ状の繊維質構造体であることを特徴とする繊維強化樹脂板。

【請求項5】 前記繊維強化樹脂板が、複数の繊維基材層を有する積層板であることを特徴とする請求項4記載の繊維強化樹脂板。

【請求項6】 (E) 繊維基材と、該繊維基材を結合するマトリックスとを含み、前記マトリックスが、(A) 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、(B) エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が硬化されてなり、かつ(E) 繊維基材が、短繊維、ミルド化繊維および長繊維からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴とする摩擦材。

【請求項7】 (A) 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、(B) エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物が硬化・発泡してなることを特徴とする発泡体。

【請求項8】 (A) 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、(B) エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物を含有することを特徴とする接着剤。

【請求項9】 (A) 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、(B) エポキシ樹脂とを含む樹脂組成物からなることを特徴とする防食塗料。

【請求項10】 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、熱可塑性樹脂とを含む難燃性樹脂用組成物。

【請求項11】 前記熱可塑性樹脂が、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂およびシリコン樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含む請求項10記載の難燃性樹脂用組成物。

【請求項12】 請求項1記載の高反応性変性フェノール樹脂と、ポリオール類、イソシアネート類、発泡剤および触媒から得られる樹脂を含む難燃性樹脂用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の技術分野】 本発明は、新規でかつ有用な高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、摩擦材、発泡体、接着剤、防食塗料および難燃剤に関する。

## 【0002】

【発明の技術的背景】 フェノール樹脂は、耐薬品性、耐熱性などに優れるとともに、これを用いた成形品に優れた機械的特性を付与できるため、古くから単独又はエポキシ樹脂等の樹脂と混合して種々の分野で広く用いられている。

【0003】 例えば、ガラス繊維、石綿繊維等の無機繊維からなる繊維強化材および/または充填剤をマトリックスとしてのフェノール樹脂系結合剤で結着させてなる積層体、注型品、圧縮成形品等の成形体が、その良好な耐薬品性、電気的特性、機械的特性および耐熱性により、電気、自動車等の様々な分野で用いられてきている。

【0004】 このような繊維強化材を含む繊維強化樹脂板は、例えば、自動車、鉄道車輛等の動力切換え部に、クラッチ・フェーシング等の摩擦部材として用いられている。このような摩擦部材に用いられる繊維強化樹脂では、繊維強化材は、得られた成形品の耐熱性、曲げ強度または衝撃強度等の特性を改善するばかりでなく、摩擦特性および耐磨耗性等の摩擦部材に必須の特性を付与する摩擦基材として作用する。

【0005】 このような成形品に用いられるフェノール樹脂系結合剤は、成形品に十分な機械的強度等を付与するために種々検討されており、例えば、芳香族炭化水素-ホルムアルデヒド重縮合物に可融・可溶性二官能性アルキルフェノール-ホルムアルデヒド重縮合物を反応させ、その生成物にホルムアルデヒドを更に反応させた変性フェノール樹脂(特開昭53-108197号公報)、芳香族炭化水素樹脂とトリアジン系化合物とで変性されたフェノール系樹脂(特開昭58-217577号公報)、および芳香族炭化水素樹脂変性ノボラックフェノール樹脂とシアネート化合物とヘキサメチレンテトラミンとを含む樹脂組成物(特開昭60-31585号公報)等が既に提案されている。

【0006】 また、電気絶縁材料などの電気・電子工業の分野においても繊維強化樹脂が使用されており、特に、複数の繊維基材層を有するフェノール樹脂系積層品が多用されている。このような積層品は、フェノール系樹脂またはフェノール系樹脂組成物からワニスを調製し、このワニスを繊維基材に含浸させて乾燥・一部硬化してプリプレグとし、このプリプレグを複数積層して加圧・加熱して本硬化させ製造される。

【0007】 このような積層品の製造に用いられるフェノール系樹脂としては、芳香族炭化水素ホルムアルデヒ

ド樹脂と、3官能性以上のフェノール類を含むフェノール類とを酸触媒の存在下で反応させ、その生成物に乾性油、ロジンおよびホルムアルデヒドなどをアルカリ触媒存在下で反応させてレゾール化したレゾール型油変性芳香族炭化水素フェノール樹脂（特開昭51-16068号公報）、メシチレン樹脂と、乾性油およびフェノール類とを酸触媒の存在下で反応させ、その生成物にホルムアルデヒドをアルカリ触媒存在下で反応させてレゾール化した乾性油変性メシチレン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂（特開昭53-5707号公報）などが既に提案されている。

【0008】フェノール樹脂系発泡体は、耐熱性が良く、難燃性であり、しかも低温における断熱性にも優れ、種々の断熱材、制振材、建築材、構造材等の用途に広く用いられている。このフェノール樹脂系発泡体の強度特性等をも高めるために、各種変性フェノール樹脂を用いたものが開発されている。特にノボラック型フェノール樹脂系発泡体は、硬化剤、例えばヘキサメチレンテトラミン等を用いて好適に製造されるために、酸による金属などの材質の腐食の問題もなく、かつ独立気泡性の高い発泡体を得られ、この種の発泡体に対する要望が高まりつつある。

【0009】また、接着剤の分野にあっても、耐水接着性を示す接着剤として、エポキシ樹脂組成物に加えて、フェノール変性クマロン-インデン樹脂およびフェノール変性樹脂等が知られている。

【0010】しかしながら、このようなフェノール樹脂を用いた従来の成形体および発泡体の分野にあっては、寸法安定性、強度および耐磨耗性等の機械的特性、および耐薬品性、耐侯性、耐熱性および耐湿性などの化学的特性などにおいて種々の改善が要請されている他、接着剤の分野では、これら機械的および化学的特性に加えて、特に金属との接着性における改善が要請されていた。

【0011】より具体的には、フェノール樹脂を結合材として用いた成形体は、高温下での曲げ強度、衝撃強度、耐磨耗特性および摩擦特性、または成形性のいずれか一つは優れているものの、他の特性は必ずしも良好ではなく、全体にバランスがとれ、おのおのが十分な特性を有する成形品は得られないのが現状であった。

【0012】これら特性をバランス良く備えることは、例えば高速運行時に高熱が発生するクラッチフェーシング等の摩擦部材には特に重要である。従来では、高温下での耐久性、特に耐磨耗性に優れ、かつ機械的強度および成形性（含浸性）に優れた成形体、特に摩擦部材等を製造可能な樹脂製結合剤はいまだ知られておらず、これに対する要求は根強いものであった。

【0013】電気・電子分野で使用される従来の積層品においては、機械的強度に加えて、特に電気絶縁性、耐熱性および耐湿性の改善が強く要請されており、やはり

各特性全体をバランス良く改善する必要があった。

【0014】また、従来のフェノール樹脂系接着剤は、上記機械的特性および化学的特性に加えて、より高度な接着性の実現、耐熱接着性の向上あるいは金属腐食性の低減が望まれていた。

【0015】さらに、海洋鋼構造物、淡水、海水に接する鋼管、水道管、下水管等の鋼板内面、船舶等の鋼板表面を防食する防食塗料の分野では、エポキシ樹脂系防食塗料がその高い接着性、耐熱性、寸法安定性の故に注目を集めているが、このエポキシ樹脂系防食塗料の防食性を更に高めるために、コールタール、ピッチ、アスファルト等の歴青物質の他、石油樹脂、クマロン樹脂、キシレン樹脂などを配合することが試みられている。

【0016】ところが、これら防食塗料は上述の化学的および物理的特性、特に耐候性、防食性（耐薬品性）、耐熱性、接着性等の点でいまだ十分ではなかった。

【0017】そこで、本発明者等は、上述の様なフェノール樹脂を用いた製品の化学的および物理的特性を大幅に改善するため、石油系重質油類またはピッチ類を原料として得られた変性フェノール樹脂を、特定条件下、更にフェノール類と反応させて低分子化した新規な高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物および成形体、あるいはこの高反応性変性フェノール樹脂とエポキシ樹脂とを併用した樹脂組成物からなる繊維強化樹脂板、発泡体、接着剤および防食塗料を既に提案している（特開平9-31231号公報、特開平9-31408号公報、特開平9-31435号公報、特開平9-31441号公報および特開平9-95597号公報参照）。

【0018】しかしながら、このような変性フェノール樹脂は、製造時に重縮合工程および低分子化工程の二工程を必要とするため、製造工程が複雑になっていた。

【0019】また、このような高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、発泡体、接着剤および防食塗料においても、更なる耐熱性、耐湿性および接着性の改善が要請されていた。

【0020】そこで、本発明者等は、上述のような優れた特性を有する高反応性変性フェノール樹脂を、その製造工程の簡略化をも考慮して種々研究・検討した結果、ある特定の量比で触媒を含む特定の原料を混合して重縮合して得た低粘度の高反応性変性フェノール樹脂を用いることにより、上記化学的特性および物理的特性、特に優れた耐熱性、耐湿性および接着性を有する樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、発泡体、接着剤および防食塗料となることを見出した。

【0021】また、本発明者等は、この特に耐熱性に優れた高反応性変性フェノール樹脂を種々研究したところ、この高反応性変性フェノール樹脂は、エポキシ樹脂だけでなく、従来エンジニアプラスチック等として用いられる種々の熱可塑性樹脂と相溶性を有し、かつこれら

に耐熱性および難燃性を付与することを見出した。

【0022】本発明は、このような知見に基づきなされたものである。

#### 【0-0-23】

【発明の目的】本発明は、このような従来技術に伴う問題を解決するためになされたものであり、接着性、寸法安定性、強度および耐磨耗性等の機械的特性、および耐薬品性、耐候性、耐熱性および耐湿性などの化学的特性、特に耐熱性、耐湿性および接着性に優れた高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、発泡体、接着剤、防食塗料および難燃剤を提供することを目的とする。

#### 【0024】

【発明の概要】本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、重質油類またはピッチ類と、平均分子量から算出した前記重質油類またはピッチ類1モルに対して、0.3～10モルのフェノール類、ホルムアルデヒド換算で0.2～9モルのホルムアルデヒド化合物、および0.01～3.0モルの酸触媒の混合物を加熱攪拌して、前記重質油類またはピッチ類、フェノール類およびホルムアルデヒド化合物を重縮合させて得られた高反応性変性フェノール樹脂(A)、および硬化剤(C1)を含んでいることを特徴としている。

【0025】本発明に係る成形体は、上記高反応性変性フェノール樹脂組成物を成形してなることを特徴としており、さらに繊維基材(E)を含んでもよい。

【0026】本発明に係る繊維強化樹脂板は、繊維基材(E)と、該繊維基材を結合するマトリックスとを含み、前記マトリックスが、前記高反応性変性フェノール樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)とを含む変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物が硬化されてなり、かつ繊維基材(E)が、シート状あるいはテープ状の繊維質構造体であることを特徴としている。

【0027】本発明に係る繊維強化樹脂板は、複数の繊維基材層を有する積層板であってもよい。

【0028】また、本発明に係る繊維強化樹脂板では、マトリックスを構成する前記変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物は、更に硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)を含んでもよい。

【0029】本発明に係る摩擦材は、繊維基材(E)と、該繊維基材を結合するマトリックスとを含み、前記マトリックスが、上記変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物が硬化されてなり、かつ繊維基材(E)が、短繊維、ミルド化繊維および長繊維からなる群から選択される少なくとも1種を含むことを特徴としている。

【0030】本発明に係る発泡体は、前記高反応性変性フェノール樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)とを含む変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物が硬化・発泡してなることを特徴としている。

【0031】また、本発明に係る発泡体では、前記変性

フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物は、通常、更に硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)、および発泡剤(D)を含んでいる。

【0032】本発明に係る接着剤および防食塗料は、前記高反応性変性フェノール樹脂(A)と、エポキシ樹脂(B)とからなる変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物を含んでいることを特徴としている。

【0033】本発明に係る接着剤および防食塗料では、前記変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物が、更に硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)を含んでもよい。

【0034】本発明に係る第一の難燃性樹脂用組成物は、前記高反応性変性フェノール樹脂(A)と熱可塑性樹脂とを含むことを特徴としている。

【0035】本発明に係る第二の難燃性樹脂組成物は、前記高反応性変性フェノール樹脂(A)と、ポリオール類、イソシアネート類、発泡剤および触媒から得られる樹脂を含むことを特徴としている。

#### 【0036】

【発明の具体的説明】以下、本発明を更に具体的に説明する。

【0037】本発明は、特定の重縮合工程で得られた高反応性変性フェノール樹脂を用いた樹脂組成物、成形体、繊維強化樹脂板、発泡体、接着剤、防食塗料および難燃剤に関する。

【0038】この新規な高反応性変性フェノール樹脂は、特定量の重質油類またはピッチ類、ホルムアルデヒド化合物、フェノール類および酸触媒を予め混合し、次いで得られた混合物を加熱攪拌して重縮合反応を行なうこと(以下第一の製造方法と記す)で製造してもよく、さらに上記原料および酸触媒を加熱攪拌する重縮合反応において、重質油類またはピッチ類、酸触媒およびホルムアルデヒド化合物の少なくとも何れかを逐次添加して重縮合反応を行なうこと(以下第二～六の製造方法と記す)で製造してもよい。

【0039】このような本発明の重縮合反応で原料として用いられる重質油類またはピッチ類としては、石油系および石炭系の何れの原料油を用いてもよい。石油系重質油類またはピッチ類としては、原油の蒸留残油、水添分解残油、接触分解残油、接触改質残油、ナフサまたはLPGの熱分解残油およびこれら残油の減圧蒸留物、溶剤抽出によるエキストラクト或いは熱処理物、石油精製過程における熱分解及び接触分解などの分解工程で得られる特定の留出油または残渣油およびナフサ等の接触改質における残渣油およびこれら残油の減圧蒸留物などを例示できる。石炭系重質油類またはピッチ類としては、石炭乾留におけるコールタールを蒸留して得られる特定の分留成分および石炭液化における重質油等を例示できる。

【0040】石油系重質油類またはピッチ類では、芳香

族炭化水素分率  $f_a$  値および芳香環水素量  $H_a$  値の適当なものを選んで使用することが好ましい。

【0041】例えば、石油系重質油類またはピッチ類は、0.40～0.95、好ましくは0.5～0.8、さらに好ましくは0.55～0.75の  $f_a$  値と、20～80%好ましくは20～60%、さらに好ましくは20～50%の  $H_a$  値とを有することが望ましい。

$$f_a \text{ 値} = \frac{\text{油又はピッチ中の芳香族炭素数}}{\text{油またはピッチ中の全炭素数}}$$

$$H_a \text{ 値} = \frac{\text{油又はピッチ中の芳香環水素数}}{\text{油またはピッチ中の全水素数}} \times 100 (\%)$$

【0044】原料の石油系重質油類またはピッチ類の  $f_a$  値が0.4より小さくなると、芳香族分が少なくなるため、得られる変性フェノール樹脂の性能の改質効果、特に耐熱性、耐酸化性の改質効果が小さくなる傾向がある。

【0045】また、 $f_a$  値が0.95より大きい石油系重質油類またはピッチ類の場合には、芳香族炭素とホルムアルデヒドとの反応性が低くなる傾向がある。

【0046】原料の石油系重質油類またはピッチ類の  $H_a$  値が20%より小さくなると、ホルムアルデヒドと反応する芳香環水素分が少なくなり、反応性が低下するため、フェノール樹脂の性能の改質効果が低下する傾向がある。

【0047】 $H_a$  値が80%より大きい石油系重質油類またはピッチ類を原料とした場合には、変性フェノール樹脂の強度が低くなる傾向を示す。

【0048】このような石油系重質油類またはピッチ類としては、石油精製過程における熱分解、接触分解および接触改質などの分解または改質工程で得られる留出油および残渣油を用いることが、原料の安定供給等の観点から、特に好ましい。

【0049】石油精製過程において、このような分解または改質工程に用いられる原料としては、例えばタールサンド、或いは蒸留工程で得られる直留重質軽油、常圧蒸留残渣油及び減圧蒸留残渣油等、および脱硫工程で得られる脱硫減圧重質軽油及び脱硫重油等の残渣油、精製油または中間精製油などを例示することができる。このような残渣油、精製油および中間精製油の内、通常、熱分解ではタールサンド、常圧蒸留残渣油および減圧蒸留残渣油などが用いられており、接触分解では直留重質軽油、常圧蒸留残渣油、脱硫減圧重質軽油および脱硫重油などが用いられており、接触改質では直留ナフサなどが用いられている。

【0050】このような留出油および残渣油の製造に適用される接触分解法、熱分解法および接触改質法は、所望の上記物性を有する留出油および残渣油を得られれば特に限定されるものではなく、従来より石油精製の分野

【0042】なお、 $f_a$  値および  $H_a$  値は、各々石油系重質油類またはピッチ類の<sup>13</sup>C-NMR測定によるデータ、および<sup>1</sup>H-NMRによるデータから、下記式に基づいて算出される。

【0043】

【数1】

で適用されている如何なる方法であってもよい。したがって例えば、接触分解法としては、移動床式接触分解法、エアリフト・サーモフォア接触分解法、フードリフロー接触分解法、流動床式接触分解(FCC)法、UOP接触分解法、シェル接触分解法、エッソIV型接触分解法、オルソフロー接触分解法などを挙げることができる。また、熱分解法としては、ディレードコーキング法、フルードコーキング法、フレキシコーキング法、ビスブレーク法、ユリカ法、CHERY-P法、ACTIV法、KKI法、コーク流動床式コーキング法およびACR法などを挙げることができる。さらに、接触改質法としては、プラットフォーミング法、パワーフォーミング法、キャットフォーミング法、フードリフォーミング法、レニフォーミング法、ハイドロフォーミング法およびハイパーフォーミング法などを挙げることができる。

【0051】分解または改質工程において、このような方法で得られた接触分解物、熱分解物および接触改質物は、様々な沸点を有するとともに、種々の化合物組成を有する留分があるが、この内本発明で好適に用いられる留出油および残渣油は、上述の芳香族炭化水素分率  $f_a$  値および芳香環水素量  $H_a$  値を有するとともに、沸点の下限值(留出開始温度)が170℃以上、好ましくは180℃以上、更に好ましくは190℃以上である。

【0052】沸点の下限值(留出開始温度)が、170℃未満の留出油を用いた場合、原料油中に含まれる縮合多環芳香族成分の量が少なく、反応性が低下する。

【0053】石炭系原料として上述したコールタールの蒸留による分留成分は、200℃を越える沸点、好ましくは200～360℃の沸点を有する分留成分である。

【0054】石炭乾留は、石炭化学工業において必須の工程であり、石炭からガス、コールタールおよびコークスなどを生産するために行なわれる。

【0055】このような石炭乾留で生産されたコールタールは、その乾留方式によって、コークス炉タール、水平式レトルトタール、直立式レトルトタール、発生炉タールおよび水性ガスタールなどに分類できる。

【0056】また、コールタールは、その乾留温度の高

低によって、高温タール（900～1200℃）および低温タール（450～700℃）に区分され、各々その組成および性状を異にする。

【0057】本発明において、石炭系重質油類またはピッチ類として用いられる分留成分は、上記沸点を有する限り何れのコールタールを蒸留したものであってもよいが、所望の蒸留成分の含有量が多いという観点から、特にコークス炉タール等の高温タールが好適である。

【0058】このようなコールタールを蒸留すると、様々な分留成分を得ることができ、例えばコークス製造時に得られるコークス炉タールを蒸留した場合、タール軽油（沸点約94～178℃）、カルボル軽油（石炭酸油：沸点約168～200℃）、ナフタリン油（中油）および吸収油（沸点約202～223℃）、重油（沸点約218～314℃）、アントラセン油（沸点約296～360℃）およびピッチ（残渣：沸点約450℃以上）などが分留成分として得られる。

【0059】この内、沸点が200℃を越える分留成分は、ナフタリン油、吸収油、重油、アントラセン油およびピッチである。

【0060】また、石炭系重質油類またはピッチ類としては、上述の沸点を有するこのような分留成分を、単独で用いても二種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これら分留成分の混合物から特定成分を分離・回収し、混合したものであってもよく、例えばナフタリン油以上の沸点を有する留分の混合物で、ナフタリン、アントラセン、タール酸類およびタール塩基などを分離・回収して得られるクレオソート油を用いることもできる。

【0061】ただし、石炭系（コールタール系）の重質油類またはピッチ類は、石油系のものと比較すると、一般的にfaおよびHa値が大きいのにもかかわらず、ホルムアルデヒド化合物との反応が進行することから、石炭系原料油は、分子構造に基づくホルムアルデヒド化合物との反応性に根本的違いがあると推測される。

【0062】なお、沸点が、200℃以下の分留成分を用いた場合、原料油中に含まれる縮合多環芳香族成分の量が少なく、反応性が低下する。

【0063】また、石炭液化は、石炭からガソリンなどを製造するために行なわれ、石炭を500℃前後の高温で高压水素（200～700気圧）と作用させ、石炭構造開裂、脱酸素、脱イオウ、脱窒素および水素添加などの諸反応によって低級炭化水素とする工程である。

【0064】本発明では、石炭系重質油類またはピッチ類として、このような石炭液化にともなって生産される重質油も用いることができ、この重質油は、単独で用いても、上述のコールタール分留成分の一種以上と混合して用いてもよい。

【0065】以上説明した石炭系重質油類またはピッチ類は、石炭化学工業において一般的な工程で安定して生産される製品であり、したがってこれを使用することで

原料の安定な低コストでの供給を図ることが可能となる。

【0066】なお、石炭系重質油類またはピッチ類は、これをそのまま用いてもよいが、フェノール類、カルボン酸類などの酸性化合物、およびカルバゾール類、ピリジン類、アニリン類、キノリン類などの塩基性化合物が含まれている可能性があり、これらを除去することが望ましい。

【0067】このような酸性化合物および塩基性化合物の除去は、例えば硫酸、苛性ソーダによる抽出により行なうことができる。

【0068】以上説明した石油系および石炭系の重質油類またはピッチ類は、これを構成する芳香族炭化水素の縮合環数は特に限定されないが、2環以上の縮合多環芳香族炭化水素で主に構成されることが好ましい。重質油類またはピッチ類が、主に単環芳香族炭化水素である場合には、ホルムアルデヒドとの反応性が低いため、得られたフェノール樹脂の改質効果が小さくなる傾向がある。

【0069】また、これら重質油類またはピッチ類は、これをそのまま重縮合反応に用いてもよいが、低反応性のパラフィン留分、即ちノルマルパラフィン、イソパラフィンおよびシクロパラフィン等を含む炭素数15～40の飽和炭化水素留分の除去処理を行なった後に使用してもよい。

【0070】このようなパラフィン留分の除去処理は、例えば、常法に従い、フルフラールを用い、80℃～120℃で行うことができ、またカラムクロマトグラフィーによっても行なうことができる。

【0071】このようなカラムクロマトグラフィーで用いるカラムに充填する充填剤としては、例えば、活性アルミナゲル、シリカゲルなどを挙げることができる。これら充填剤は単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0072】また、このようなクロマトグラフィーにおいて使用される展開剤としては、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン等の炭素数5～8の脂肪族飽和炭化水素化合物、ジエチルエーテル等のエーテル、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素、およびメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコールなどを例示することができる。これら展開剤は、適宜、2種以上を組み合わせ使用することが望ましい。

【0073】このようなパラフィン留分除去処理を行なうことにより、変性フェノール樹脂の性能の改質効果を向上させることができる他、重縮合反応後の反応混合物に含まれる未反応成分の量を減少させ、精製処理を容易にすることが可能である。

【0074】本発明で上記重質油類またはピッチ類とともに原料として用いられるフェノール類としては、ヒドロキシベンゼン化合物およびヒドロキシナフタレン化合



物等を例示できる。ヒドロキシベンゼン化合物としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、レゾルシン、ヒドロキノン、カテコール、フェニルフェノール、ビニルフェノール、ノニルフェノール、*p*-tert-ブチルフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどを挙げることができる。ヒドロキシナフタレン化合物としては、例えば $\alpha$ -ナフトールおよび $\beta$ -ナフトール等のモノヒドロキシナフタレン化合物、1,2-ジヒドロキシナフタレン、1,3-ジヒドロキシナフタレン、1,4-ジヒドロキシナフタレンおよび2,3-ジヒドロキシナフタレン、3,6-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン化合物、及びアルキル基、芳香族基、ハロゲン原子等の置換基を有する上記モノ又はジヒドロキシナフタレン化合物、例えば2-メチル-1-ナフトール、4-フェニル-1-ナフトール、1-ブロム-2-ナフトール、6-ブロム-2-ナフトール等を例示することができる。これらフェノール類は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0075】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂を製造する場合、このようなフェノール類は、平均分子量から算出した重質油類またはピッチ類1モルに対して、0.3モル以上、かつ10モル以下、好ましくは9モル以下、さらに好ましくは8モル以下となる量で用いられることが望ましい。

【0076】このフェノール類が、0.3モル未満となる量で用いられた場合には、重質油類またはピッチ類とホルムアルデヒドとの反応性が、フェノール類とホルムアルデヒドとの反応性より劣ることから、充分な架橋密度に至らず、硬化体の強度が一般のフェノール樹脂に比べて低くなる可能性がある。特に、耐衝撃性が低く脆い欠点を示す傾向がある。一方、フェノール類の量が10モルを超える場合には、フェノール樹脂の変性による改質効果が小さくなる傾向がある。

【0077】また、本発明では重質油類またはピッチ類に加えて、芳香族炭化水素化合物も原料とすることができる。

【0078】本発明で重縮合反応に用いられる芳香族炭化水素化合物とは、炭化水素基と芳香環のみからなる芳香族炭化水素化合物およびそのハロゲン化物であり、樹脂の耐吸湿性、接着性を向上させる効果がある。

【0079】本発明で使用される芳香族炭化水素化合物において、芳香環は、単環であっても縮合環であってもよく、また同一または異なる2個以上の芳香環が結合または炭化水素結合基によって結合されていてもよい。

【0080】また、芳香環の置換基となる炭化水素基としては、メチル基、エチル基などのアルキル基などを例示できる。

【0081】また、ハロゲン化芳香族炭化水素化合物に含まれるハロゲン原子としては、弗素、塩素、臭素、沃素などを例示することができる。

【0082】このような芳香族炭化水素化合物としては、非縮合芳香環を有する化合物、具体的には、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレンおよび*p*-キシレンなどのアルキル基置換ベンゼン化合物、クロルベンゼン、*o*-クロロトルエン、*m*-クロロトルエンおよび*p*-クロロトルエンなどのハロゲン化ベンゼン化合物（アルキル置換基が置換されていてもよい）などを例示することができる。

【0083】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂の製造方法では、このような芳香族炭化水素化合物は、平均分子量から算出した重質油類またはピッチ類1モルに対して、0.1~5モル、好ましくは0.5~3モル、さらに好ましくは0.5~2モルとなる量で用いられることが望ましい。

【0084】芳香族炭化水素化合物が、0.1モル未満となる量で用いられた場合には、吸湿性および接着性において所望の改善効果が得られないことがある。一方、芳香族炭化水素化合物の量が5モルを超える場合には、耐熱性において所望の改善効果が得られない場合がある。

【0085】また、重縮合反応で用いられるホルムアルデヒド化合物としては、ホルムアルデヒドに加えて、パラホルムアルデヒド、ポリオキシメチレン（特に、オリゴマー）などの線状重合体、トリオキサンなどの環状重合体を例示できる。

【0086】このようなホルムアルデヒド化合物は、架橋剤として作用し、特にパラホルムアルデヒドおよびホルムアルデヒドが好ましい。ホルムアルデヒド化合物は、水等の適当な溶媒に溶解して用いてもよい。従って、ホルムアルデヒドは、適当な濃度の水溶液として用いてもよく、特にホルマリン（濃度35%以上）として用いることが好ましい。

【0087】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂の製造方法では、このようなホルムアルデヒド化合物は、平均分子量から算出した重質油類またはピッチ類1モルに対して、ホルムアルデヒド換算値で、0.2モル以上、好ましくは0.5モル以上であり、かつ9モル以下、好ましくは7モル以下、さらに好ましくは6モル以下となる量で用いられることが望ましい。

【0088】重質油類またはピッチ類1モルに対するホルムアルデヒド化合物の量が0.2モル未満の場合には、樹脂の収率が低下し、得られる変性フェノール樹脂の硬化体の強度が低いので好ましくない。一方、9モルより大きい場合には、得られる変性フェノール樹脂が高分子化し、所望の粘度を得られないばかりでなく、甚だしくは反応混合物が固化してしまうことがある。

【0089】また、本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂の第二~第六の製造方法では、このような

ホルムアルデヒド化合物は、フェノール類1モルに対して、ホルムアルデヒド換算値で、1モル以下、好ましくは0.9モル以下、さらに好ましくは0.8モル以下となる量で用いられる。

【0090】フェノール類1モルに対するホルムアルデヒド化合物の量が1モルを越える場合には、得られる変性フェノール樹脂が高分子化し、所望の粘度を得られないばかりでなく、甚だしくは反応混合物が固化してしまうことがある。

【0091】本発明における重縮合反応では、重質油類またはピッチ類、ホルムアルデヒド化合物およびフェノール類を重縮合させるために酸触媒が用いられている。このような酸触媒としては、プレンステッド酸もしくはルイス酸が使用できるが、好ましくはプレンステッド酸が用いられる。プレンステッド酸としては、シュウ酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸およびギ酸等の有機酸、塩酸および硫酸等の無機酸、および酸性陽イオン交換樹脂等の固体酸を挙げることができる。

【0092】このようなプレンステッド酸の内、有機酸および無機酸としては、シュウ酸および硫酸が好ましい。

【0093】また、固体酸として使用される酸性陽イオン交換樹脂は、三次元網目構造を有する基体樹脂に、陽イオン交換基を共有結合させた樹脂である。

【0094】基体樹脂としては、ポリスチレン、スチレン/ジビニルベンゼン共重合体、ポリ(メタ)アクリル酸およびポリアクリロニトリル等を例示することができる。陽イオン交換基としては、スルホン酸基などの強酸性基およびカルボキシル基などの弱酸性基を挙げることができる。

【0095】酸触媒としての酸性陽イオン交換樹脂は、通常粒度15～50メッシュの球状体として用いることが望ましい。

【0096】このような酸性陽イオン交換樹脂としては、具体的には、ダイヤイオン SK1B、PK216、SK104およびPK208(三菱化学社製:商品名)、アンバーライト IR-120BおよびIR-112(オルガノ社製:商品名)、ダウエックス 50wx8、HCRおよびHGR(ダウケミカル社製:商品名)、デュオライト C-20およびC-25(住友化学社製:商品名)などの強酸性陽イオン交換樹脂、およびダイヤイオン WK10(三菱化学社製:商品名)、アンバーライト IRC-50(オルガノ社製:商品名)、デュオライト CS-101(住友化学社製:商品名)などの弱酸性陽イオン交換樹脂を例示することができる。

【0097】このような固体酸を酸触媒として用いると、酸が反応混合物中に遊離状態で含有されることがないため、ろ過等の簡便な方法で重縮合反応生成物から固体酸を除去することで、実質的に酸を含まない低粘度高

反応性変性フェノール樹脂を得られるという利点がある。

【0098】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂の第一の製造方法では、このような酸触媒は、平均分子量から算出した重質油類またはピッチ類1モルに対して、0.01モル以上、好ましくは0.05モル以上、かつ3モル以下、好ましくは2モル以下となる量で用いられる。第二～第六の製造方法では、酸触媒は、平均分子量から算出した重質油類またはピッチ類1モルに対して、0.01モル以上、かつ3モル以下、好ましくは2.5モル以下、更に好ましくは2モル以下となる量で用いられることが望ましい。なお、酸触媒として酸性陽イオン交換樹脂を用いる場合には、上記酸触媒の量は、陽イオン交換基換算の量である。

【0099】酸触媒の使用量が少ない場合には反応時間が長くなる傾向があり、また、反応温度を高くしないと反応が不十分になる傾向がある。一方、酸触媒の使用量が多くなってもその割には反応速度が速くならず、コスト的に不利になることがある。

【0100】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂の第一の製造方法では、以上説明した特定量の原料および酸触媒を予め混合し、次いで得られた混合物を加熱攪拌して重縮合反応を行なっている。

【0101】このような重質油類またはピッチ類、フェノール類およびホルムアルデヒド化合物の酸触媒存在下での重縮合反応では、原料組成および得られる樹脂の性状等に合わせてその原料混合温度および混合時間や、重縮合反応温度および反応時間等を制御される。なお、反応温度および反応時間も、互いに影響しあう条件であることは言うまでもない。

【0102】このような重縮合反応は、例えば、以下の方法で行なうことが可能である。

【0103】即ち先ず、上記特定量の重質油類またはピッチ類、フェノール類、ホルムアルデヒド化合物および酸触媒を、重縮合反応が進行しない温度、例えば50℃以下、好ましくは40～50℃の温度で攪拌して均一に混合する。

【0104】次いで、得られた混合物を、50～200℃、好ましくは80～200℃、更に好ましくは80～180℃の温度まで徐々に昇温し、15分間～8時間、好ましくは30分間～6時間重縮合反応を行なう。

【0105】なお、重合原料の混合は、重縮合反応が進行しない内に均一な混合物を得られればよく、たとえば重縮合反応温度まで徐々に昇温する間に行なってもよい。

【0106】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂の第二～第六の製造方法では、以上説明した原料および酸触媒を用いた重縮合反応において、重質油類またはピッチ類、酸触媒およびホルムアルデヒド化合物の少なくとも何れかを逐次添加している。

【0107】即ち、高反応性変性フェノール樹脂の第二の製造方法では、先ず、重質油類またはピッチ類と、フェノール類とを混合して加熱攪拌し、次いでこの加熱攪拌中の混合物にホルムアルデヒド化合物と酸触媒とを逐次添加している。なお、この製造方法では、酸触媒と、ホルムアルデヒド化合物の全量とを逐次添加してもよい。また、加熱攪拌中の混合物にホルムアルデヒド化合物の一部を混合する場合には、酸触媒とともに残余のホルムアルデヒド化合物が逐次添加される。

【0108】高反応性変性フェノール樹脂の第三の製造方法では、先ず、重質油類またはピッチ類と、フェノール類と、ホルムアルデヒド化合物とを混合して加熱攪拌し、次いでこの加熱攪拌中の混合物に酸触媒のみを逐次添加している。

【0109】高反応性変性フェノール樹脂の第四の製造方法では、先ず、石油系重質油類またはピッチ類と、フェノール類と、酸触媒とを混合して加熱攪拌し、次いでこの加熱攪拌中の混合物にホルムアルデヒド化合物のみを逐次添加している。

【0110】高反応性変性フェノール樹脂の第五の製造方法は、先ず、重質油類またはピッチ類と、酸触媒とを混合して加熱攪拌し、次いでこの加熱攪拌中の混合物に、フェノール類とホルムアルデヒド化合物とを逐次添加している。

【0111】そして、高反応性変性フェノール樹脂の第六の製造方法は、先ず、ホルムアルデヒド化合物と酸触媒とを混合して加熱攪拌し、次いでこの加熱攪拌中の混合物に、重質油類またはピッチ類とフェノール類とを逐次添加している。

【0112】高反応性変性フェノール樹脂の第二～第六の製造方法において、重質油類またはピッチ類、酸触媒および／またはホルムアルデヒド化合物の逐次添加は、滴下等の方法によって、10～120分間、好ましくは20～80分間で行なうことが望ましい。

【0113】添加時間が10分間未満の場合には、反応が急激に進行して発熱が激しくなり、温度制御が困難となるため好ましくない。一方、添加する速度が120分間を越える場合には、添加に長時間を要し、反応時間が長くなる傾向がある。

【0114】なお、本発明における重縮合反応では、加熱攪拌中の混合物への逐次添加は、その開始時期を特に限定されず、加熱攪拌中の混合物が均一に混合されかつ温度が安定した状態で開始すればよい。

【0115】また、高反応性変性フェノール樹脂の第二の製造方法では、ホルムアルデヒド化合物を酸触媒とともに逐次添加しているが、このホルムアルデヒド化合物の逐次添加は、酸触媒の逐次添加と同期して開始および終了してもよく、この際、両者を混合することが望ましい。また、ホルムアルデヒド化合物の逐次添加は、酸触媒と別途行なってもよく、この場合には、酸触媒の逐次

添加と同期させても、例えば酸触媒より先にずらせて開始してもよい。

【0116】このような順序で原料および酸触媒を添加して行なう重質油類またはピッチ類、フェノール類およびホルムアルデヒド化合物の酸触媒の存在下での重縮合反応は、原料組成、酸触媒の添加速度、得られる樹脂の性状等に合わせてその反応温度および反応時間を制御される。なお、反応温度および反応時間も、互いに影響しあう条件であることは言うまでもない。

【0117】高反応性変性フェノール樹脂の第二～第四の製造方法において、このような重縮合反応は、例えば、以下の方法で行なうことが可能である。

【0118】即ち先ず、重質油類またはピッチ類およびフェノール類と、所望によりホルムアルデヒド化合物の少なくとも一部または酸触媒を含む原料を、ホルムアルデヒド化合物および／または酸触媒の添加前に30～120℃、好ましくは40～80℃の温度で加熱攪拌して均一に混合する。

【0119】次いで、ホルムアルデヒド化合物および／または酸触媒を、反応混合物の急激な温度上昇に注意しながら逐次添加する。

【0120】そして、ホルムアルデヒド化合物および／または酸触媒の添加終了後、反応混合物を50～200℃、好ましくは80～200℃、更に好ましくは80～180℃の温度に昇温し、15分間～8時間、好ましくは30分間～6時間反応を行なう。第五、第六の製造方法も同様の条件で実施可能である。

【0121】第一～第六の製造方法では、このような重質油類またはピッチ類、ホルムアルデヒド化合物、およびフェノール類の重縮合反応は、溶媒を用いなくても行なうことができるが、適当な溶媒を用いて反応混合物（反応系）の粘度を低下させ、均一な反応が起こるようにしてもよい。

【0122】このような溶媒としては、例えば、ニトロベンゼンのようなニトロ化芳香族炭化水素；ニトロエタン、ニトロプロパンのようなニトロ化脂肪族炭化水素；パークレン、トリクレン、四塩化炭素のようなハロゲン化脂肪族炭化水素を挙げることができる。

【0123】以上説明した高反応性変性フェノール樹脂の製造方法は、特開平7-252339号公報等で開示される高反応性変性フェノール樹脂の製造方法と比較して、低分子化工程を必要とせず、著しく工程が削減されている。

【0124】本発明で用いられる高反応性変性フェノール樹脂は、樹脂熔融粘度が低いために成形性に優れ、エポキシ樹脂との反応性が高い他、特開平7-252339号公報等で開示される高反応性変性フェノール樹脂と比較して更に優れた耐熱性を有している。またこの高反応性変性フェノール樹脂は、優れた接着性および低吸湿性を有しており、これらの特性によって、エポキシ樹脂

を組み合わせ、寸法安定性、強度などの機械的特性、耐湿性に優れるとともに、優れた耐熱性、接着性および低吸湿性を示す変性フェノール樹脂成形材料を提供することができる。

【0125】なお、本発明では、このようにして製造された高反応性変性フェノール樹脂を用いるが、該樹脂中に未反応成分や酸触媒などが残存する可能性があるの  
で、適宜精製処理して、未反応成分、低分子成分、酸触媒および反応溶媒等を除去することが望ましい。

【0126】反応混合物、即ち酸触媒、未反応物、低分子成分および反応溶媒を含む粗製の高反応性変性フェノール樹脂の精製方法としては、例えば、(i) 反応混合物から未反応成分を除去する精製処理、(ii) 前記反応混合物から触媒残渣を除去する精製処理、および (iii) 水蒸気蒸留、窒素ガスの吹込みおよび減圧蒸留のいずれかで残留するフェノール類を除去する精製処理とを挙げることができる。

【0127】上記の精製処理 (i) では、原料として用いられる重質油類またはピッチ類に含まれる成分の内、反応性が低く、反応生成物中に未反応の状態、あるいは反応が不十分な状態で残存する成分および反応時に適宜用いられた反応溶媒とが除去される。

【0128】反応混合物から未反応成分を除去する第一の処理では、第一～第六の重縮合方法などで得られる重縮合反応物と特定の抽出溶媒とを、この反応混合物が流動状態となる温度で接触させて、反応混合物に含まれる未反応物、例えば重質油類またはピッチ類に含まれる低反応性物、あるいはこれに加えて反応が不十分な状態で残存する低分子成分などを除去する。

【0129】ここで、反応混合物が流動状態となる温度とは、反応混合物が抽出溶媒と液-液二相を形成して液状状態を維持し得る温度または反応混合物が抽出溶媒に溶解して液状状態を維持し得る温度である。反応混合物を、流動状態を維持し得る温度に加熱して抽出溶媒と接触させることにより、反応混合物に含まれる未反応物の抽出溶媒への溶出速度および溶出効率を増加させることができる。

【0130】この第一の処理で用いられる抽出溶媒は、上述の温度において変性フェノール樹脂を主成分とする反応混合物と液-液二相系、または溶液を形成し、かつより低い温度において、液-液二相系または液-固二相系を形成する溶媒であり、具体的には炭素数6～20の脂肪族炭化水素、炭素数6～20の脂環式炭化水素、炭素数6～20の芳香族炭化水素および脂肪族系石油留分から選択される。

【0131】脂肪族炭化水素としては、例えば、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン、ウンデカン、ドデカン、トリデカン、テトラデカン、ペンタデカン、ヘキサデカン等を例示できる。

【0132】脂環式炭化水素としては、例えば、シクロ

ヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等を例示できる。

【0133】芳香族炭化水素としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等を例示できる。

【0134】また、脂肪族系石油留分としては、例えば、灯油、ナフサ等を例示できる。

【0135】これら化合物は、抽出溶媒として、単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。この内、特にn-ヘプタン、n-オクタン、ナフサが好ましい。

【0136】本発明では、このような抽出溶媒と反応混合物の接触は、両者を同一容器に導入した後、反応混合物が流動状態となる温度に加熱して行なうことができる。なお、抽出溶媒と反応混合物の接触は、所望の温度に加熱後の反応混合物に、同温度の抽出溶媒を注込むことから開始してもよく、さらには前者を後者に投入して開始してもよい。

【0137】また、反応混合物と抽出溶媒との接触時に、両者を攪拌・混合することにより、未反応物の抽出効率を向上させることができる。特に反応混合物および抽出溶媒が液-液二層を形成する場合には、攪拌による両者の接触面積の増大が、迅速かつ効率的な未反応物の抽出を促進する。

【0138】このような第一の処理は、蒸発による抽出溶媒量の低減を防止するため、還流しながら行なってもよく、或いは還流を行わず密閉系で行なってもよい。

【0139】第一の処理において、反応混合物と抽出溶媒との接触は、例えば50～200℃、好ましくは70～130℃、更に好ましくは80～120℃で行なわれることが望ましい。

【0140】第一の処理で用いられる抽出溶媒は、反応混合物に含まれる未反応物の量、一回の精製処理により除去しようとする未反応物の量等によってその量を適宜選択できるが、例えば反応混合物の重量1gに対して、0.5～4ml、好ましくは1～2mlの量で用いることが望ましい。

【0141】また、第一の処理において、接触時間は特に限定されないが、通常10～60分、特に20～30分で迅速に行なうことができる。

【0142】以上説明した接触操作の終了後、反応混合物および抽出溶媒を、放冷または冷却しながら静置することにより、液-液二相系または液-固二相系が形成される。そして、抽出溶媒をデカンテーション等によって分離することにより、この溶媒に溶解した未反応物が反応混合物から容易に除去できる。

【0143】第一の処理では、このような接触操作および分離操作をこの順序で行なう作業にて実施するが、この作業の回数は特に限定されず、一回でもよく、抽出溶媒を改新しながら複数回繰り返して行なってもよい。

【0144】このような第一の処理によれば、反応混合物を流動状態として抽出操作を行なっているため、少な

い溶媒量で未反応物を効率よく除去することができ、かつ接触操作時に液-固二相系を維持する必要がないため接触温度の設定が容易となる。

【0145】また、精製工程 (i) で適用し得る他の処理 (第二の処理) では、先ず、重縮合反応で得られた反応混合物または粗製高反応性変性フェノール樹脂を、反応混合物可溶性の溶媒に溶解する。

【0146】このような可溶性溶媒としては、例えば、トルエン；トルエンとエチルアルコール等のアルコール類との混合溶媒；およびトルエンと、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類との混合溶媒、トルエンとテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル等のエーテル類との混合溶媒等を挙げることができる。

【0147】これら可溶性溶媒に粗製高反応性変性フェノール樹脂を溶解して得られた溶液は、粘度が低く操作性が良好であるため、精製作業が容易となる。

【0148】次に、このようにして得られた溶液は、炭素数10以下の脂肪族炭化水素、炭素数10以下の脂環式炭化水素および脂肪族系石油留分からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶媒に投入される。その結果、樹脂主成分が析出し、該溶媒に可溶な成分、即ち未反応および低反応で残存する成分、および重縮合反応時の反応溶媒などが除去されることとなる。

【0149】このような炭化水素溶媒としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンなどの脂肪族又は脂環式炭化水素、およびナフサ等の脂肪族系石油留分が挙げられ、特にn-ヘキサンおよびナフサが好ましい。この精製工程 (i) の第二の処理で得られる高反応性変性フェノール樹脂は、粉末状である。

【0150】精製工程 (i) のさらに他の処理 (第三の処理) では、先ず、重縮合反応で得られた反応混合物または粗製高反応性変性フェノール樹脂を、反応混合物可溶性の溶媒に溶解する。

【0151】このような反応混合物可溶性溶媒としては、例えばアセトニトリル、メタノールおよびジメチルスルホキシドなどを例示することができる。

【0152】次いで、得られた溶液を、前記高反応性変性フェノール樹脂を含むこの溶液と分離して液-液2層溶媒系を形成し、かつ未反応成分を溶解する抽出溶媒と接触させ、この抽出溶媒に可溶な成分、即ち未反応成分や、低反応で残存する成分および重縮合反応時の反応溶媒などを抽出させて除去する。

【0153】このような抽出溶媒は、可溶性溶媒に合わせて適宜選択することができ、例えば可溶性溶媒としてアセトニトリル、メタノールまたはジメチルスルホキシドを用いた場合には、炭素数10以下の脂肪族炭化水素、炭素数10以下の脂環式炭化水素および脂肪族系石油留分からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶媒：n-ヘキサン、ヘビーナフサ (沸点80～

150℃) 等を用いることができる。

【0154】抽出溶媒と、粗製高反応性変性フェノール樹脂溶液との体積比 (抽出溶媒/溶液) は、特に限定されないが、通常10/90～90/10、好ましくは20/80～80/20である。

【0155】このような第三の処理によれば、未反応成分等の除去効率が高くなり、かつ抽出後に抽出溶媒を容易に分離・除去することができる。

【0156】精製工程 (i) の別の処理 (第四の処理) では、先ず、重縮合反応で得られた反応混合物または粗製高反応性変性フェノール樹脂を、加熱溶融した状態で静置する。

【0157】粗製高反応性変性フェノール樹脂を加熱状態で静置することにより、未反応成分や、低反応で残存する成分および重縮合反応時の反応溶媒などが上澄み液として変性フェノール樹脂と分離することとなる。

【0158】第四の処理では、粗製高反応性変性フェノール樹脂は、通常70～200℃、好ましくは80～180℃、さらに好ましくは80～150℃の温度で加熱溶融状態に維持され、通常15分～4時間、好ましくは20分～4時間静置される。

【0159】このような第四の処理によれば、未反応成分等を含む上澄み液がデカンテーションにより高反応性変性フェノール樹脂と容易に分離・除去できるため、未反応成分の除去において、溶媒等を用いる必要がなくなるという利点がある。

【0160】精製工程 (i) のさらに別の処理 (第五の処理) では、重縮合反応で得られた反応混合物または粗製高反応性変性フェノール樹脂を、そのまま10<sup>-1</sup>～10<sup>-4</sup> mmHgの高真空下で分子蒸留して、未反応成分や、低反応で残存する成分および重縮合反応時の反応溶媒などを除去する。

【0161】このような第五の処理は、未反応成分等を含まない乾燥状態の高反応性変性フェノール樹脂を直接得ることができるため、未反応成分等を含む溶媒等の分離作業を必要としないという利点を有している。

【0162】精製工程 (i) で適用できる最後の例 (第六の処理) では、先ず、粗製高反応性変性フェノール樹脂を可溶性の溶媒に溶解して反応混合物溶液を調製する。

【0163】このような可溶性溶媒としては、上記第一の処理で例示した有機溶媒を例示でき、トルエンとケトン類との混合溶媒、特にトルエンとメチルイソブチルケトンの混合溶媒が好適に用いられる。

【0164】次に、得られた溶液を水と混合し、静置することによって、下から順に高反応性変性フェノール樹脂溶液層、水層および未反応油層からなる3層溶媒系を形成させ、未反応油層と水層とを除去する。

【0165】このような第六の処理によれば、未反応油層は、水を介して完全に高反応性変性フェノール樹脂層

と分離されることとなるため、確実かつ容易に除去できる他、酸触媒が水層に抽出されるため、後の精製工程(ii)が容易になるという利点がある。

【0166】なお、第六の処理では、可溶性溶媒量は高反応性変性フェノール樹脂溶液層の比重が水よりも重くなるように調製される。可溶性溶媒量が多過ぎると、高反応性変性フェノール樹脂層の比重が軽くなりすぎて1未満となり、水が最下層となってしまうため好ましくない。

【0167】このような精製工程(i)の第一～第六の処理は、各々単独で行なっても、2つ以上を組み合わせて行なってもよい。

【0168】このようにして高度に未反応物を除去した変性フェノール樹脂は、加熱した際の重量減少が見られず、エポキシ樹脂との反応性が向上するという利点を有する。

【0169】なお、第二の処理を行なわない場合には、第一および第三～第六の処理は、粗製高反応性変性フェノール樹脂をそのまま炭素数10以下の脂肪族炭化水素、炭素数10以下の脂環式炭化水素および脂肪族系石油留分からなる群から選択される少なくとも一種の化合物を含む溶媒に投入する処理と組み合わせてもよい。

【0170】また、精製工程(i)に適用される第一～第六の処理の内、第一の処理によれば、重縮合反応混合物と、特定の抽出溶媒とを、この重縮合反応混合物が流動状態となる温度で接触させて、前記重縮合反応における未反応物を抽出溶媒で抽出して除去しているため、例えば、重縮合反応物を抽出溶媒に投入して固体として析出させる第二の処理と比較して、未反応物抽出条件の設定が容易である他、未反応物の除去効率が高く、かつ溶媒を使用しないため、未反応物抽出操作の簡略化および変性フェノール樹脂の精製コスト低減を図ることができる。

【0171】前述の精製処理(ii)では、反応混合物中に残存する酸触媒が除去され、実質的に酸を含まない高反応性変性フェノール樹脂が得られる。

【0172】このような精製処理(ii)は、酸触媒として有機酸および無機酸を用いた場合、反応混合物を、そのまま、あるいは特定の溶媒に溶解し、水洗処理してまたはアルカリ水溶液で洗浄して触媒残渣を除去することにより行なわれる。なお、アルカリ水溶液を用いた洗浄によれば、酸触媒とともに、未反応のフェノール類を除去できるという利点がある。

【0173】反応混合物を溶解するための溶媒は、特に限定されないが、例えばメチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチルターシャリーブチルエーテル等のエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族化合物；およびこれらの混合溶媒などを挙げるこ

とができる。

【0174】アルカリ水溶液の調整に用いるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、炭酸水素ナトリウムなどを例示できる。

【0175】精製処理(ii)は、酸触媒として固体酸を用いた場合には、反応混合物をろ過することで、触媒残渣を容易に除去することができる。この精製処理(ii)においても、ろ過等の作業操作性を向上させるために、上記溶媒に反応混合物を溶解してもよい。

【0176】また、精製処理(ii)は、酸触媒としてシュウ酸を用いた場合には、反応混合物を180℃以上の温度に加熱することで、シュウ酸を分解除去することができる。

【0177】上述した精製処理(i)および(ii)は、任意の順序で行なうことができる。

【0178】さらに精製処理(iii)では、反応混合物をそのまま、または精製処理(i)および/または精製処理(ii)で未反応成分や酸触媒等を除去した後、水蒸気蒸留、窒素の吹き込み、または減圧蒸留等を行なうことによって、残留する未反応のフェノール類を除去する。未反応のフェノール類の除去は、これら方法のいずれか1つで、またはこれらの方法を組み合わせて行なってもよい。

【0179】このような精製処理を施して、樹脂中に残存し得る酸触媒、未反応物および反応溶媒等を除去することにより、実質的に酸を含まないため金属に対する腐食性を有さず、かつエポキシ樹脂との反応性が向上しているため耐熱性、および寸法安定性が向上した高反応性変性フェノール樹脂とすることができる。なお、本明細書において「実質的に酸を含まない」とは、酸等が全く残存しないか、あるいは極少量が残存したとしても金属に対する腐食性を有意に示さないことを意味する。

【0180】次に、このような高反応性変性フェノール樹脂を用いた本発明に係る樹脂組成物、成形体、発泡体、積層板、摩擦材、接着材、防食塗料および難燃剤を、より具体的に説明する。

(変性フェノール樹脂組成物およびその成形体) 先ず、本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、このような高反応性変性フェノール樹脂(A)とともに、硬化剤(C1)を含んでいる。本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、樹脂成分としてエポキシ樹脂を含んでいない。

【0181】このような高反応性変性フェノール樹脂(A)の硬化剤(C1)としては、例えば、ヘキサメチレンテトラミンなどの環状アミン化合物、パラホルムアルデヒドおよびトリオキシメチレンを挙げることができる。

【0182】これら硬化剤(C1)の内、環状アミン類、特にヘキサメチレンテトラミンが、反応性が良いこ

とから好ましい。これら硬化剤(C1)は、単独で用いても2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0183】このような硬化剤(C1)は、高反応性変性フェノール樹脂(A)100重量部に対して、5~20重量部、好ましくは8~15重量部の量で用いられることが望ましい。

【0184】以上説明した高反応性変性フェノール樹脂(A)および硬化剤(C1)を含む本発明の樹脂組成物は、高反応性変性フェノール樹脂(A)の数平均分子量が300~800と低いものを使用した場合、熔融粘度が低く成形性あるいは含浸性に優れている。また、このような高反応性変性フェノール樹脂を含む本発明の樹脂組成物は、実質的に酸を含まず、従って金属部分に対する腐食性を有さないため、自動車用摩擦部材など、金属部材が接触する可能性のある成形品の材料に好適である。

【0185】本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、結合剤成分となる高反応性変性フェノール樹脂(A)および硬化剤(C1)に加えて、繊維基材

(E)、例えば摩擦基材としての繊維基材(E)を含んでいてもよい。繊維基材(E)を含む高反応性フェノール樹脂組成物は、耐熱性に優れ、従って高温下での曲げ強度、衝撃強度、摩擦係数安定性(耐フェード性)および耐磨耗性に優れた成形品、特に摩擦部材の材料(摩擦材)として好適である。

【0186】また、これらの特性を有することから、自動車分野をはじめとする各種金属部品の代替材料としての用途も期待される。

【0187】本発明で用いられる繊維基材(E)は、繊維強化樹脂成形体に用いる従来公知の繊維強化材、および摩擦部材の摩擦基材として従来公知の繊維基材を包含する。このような繊維基材(E)としては、例えばガラス繊維、セラミック繊維、石棉繊維等の無機繊維、ケブラー繊維、アラミド繊維、ステープルファイバ等の有機繊維、及び炭素繊維等を例示することができる。これら繊維基材は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0188】これら繊維基材(E)は、短繊維、ミルド化繊維および長繊維(フィラメント)繊維など様々な長さを有する材料であってよく、更に、繊維そのものをそのまま樹脂組成物に加えてもよく、また、不織布および織布として用いてもよい。このような繊維基材(E)では、長さの異なる繊維基材を混合すること、およびそのままの繊維基材と、不織布あるいは織布とを組み合わせ用いること、および不織布と織布とを組み合わせ用いることなど様々な態様が可能である。

【0189】このような繊維基材(E)の使用量は、要求される物性により適宜選択すればよく、特に限定されないが、高反応性変性フェノール樹脂(A)100重量部に対して10~900重量部、好ましくは10~70

0重量部の量で使用される。

【0190】また、本発明に係る高反応性フェノール樹脂組成物は、従来公知の充填剤(F)、特に摩擦部材における摩擦改良材として従来公知の充填剤(F)を含んでいてもよい。このような充填剤(F)としては、具体的には、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化銅等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム等の水和金属酸化物；炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の金属炭酸塩；硫酸バリウム、硼酸マグネシウム等の金属硼酸塩；シリカ、雲母、熔融シリカなどの無機充填剤や銅粉、鉄粉、アルミ粉等の金属粉；カシューダスト、グラファイト；解綿パルプ、粉末パルプ、原綿パルプ、粉碎布などの有機充填剤等を挙げることができる。

【0191】本発明では、このような充填剤(F)の使用量は、特に限定されないが、高反応性変性フェノール樹脂(A)100重量部に対して、20~900重量部、好ましくは80~700重量部の量で用いられる。

【0192】特に、本発明に係る成形体が、摩擦部材として使用される場合には、繊維基材(E)は摩擦基材として、充填剤(F)は摩擦改良材として各々作用し、両者は組み合わせ用いることが好ましい。

【0193】例えば、摩擦部材では、繊維基材(E)と充填剤(F)との混合割合は、通常55:45~75:25、好ましくは60:40~70:30である。

【0194】本発明の変性フェノール樹脂組成物は、樹脂成分として上記高反応性変性フェノール樹脂(A)を含んでいるが、さらにこの高反応性変性フェノール樹脂の機能を損なわない範囲で、少量の他の熱硬化性樹脂、例えば摩擦部材用結合剤として知られる種々のフェノール系樹脂等を配合しても良い。

【0195】また、本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、繊維基材(E)および充填剤(F)以外にも、本発明の技術範囲を逸脱しない範囲で、必要に応じて、種々の添加剤を添加してもよく、このような添加剤としては、例えば難燃剤、光安定剤、酸化防止剤、顔料、増量剤などを例示することができる。

【0196】以上説明した本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、様々な成形品の材料として好適であり、電気、自動車、鉄道車輛等の分野向け成形材料として用いることができる。特に摩擦基材としての繊維基材(E)、および摩擦改良材としての充填剤(F)を含んだ本発明の樹脂組成物は、他部材と接触する接触面を有し、該接触面での摩擦力により他部材を駆動あるいは停止させる摩擦部材の材料として特に有利である。

【0197】このような本発明に係る成形体の製造法としては、(i)高反応性変性フェノール樹脂粉末

(A)、硬化剤(C1)、及び更に必要に応じて各種添加剤を添加混合して得た混合物を、繊維基材(E)および/または充填剤(F)と混合し、熱圧成形した後、必要に応じて後硬化する方法、(ii)硬化剤(C1)及び

更に必要に応じて充填剤（F）や各種添加剤を添加混合した高反応性変性フェノール樹脂（A）の有機溶媒溶液を繊維基材（E）に含浸させ、乾燥後、賦形し、熱圧成形した後、必要に応じて後硬化する方法等が挙げられる。

【0198】このような製造法（i）において、高反応性変性フェノール樹脂粉末（A）は、得られた高反応性変性フェノール樹脂を後処理して得られる粉状体をそのまま使用することができる。この場合、硬化剤（C1）を前記高反応性変性フェノール樹脂粉末（A）に所定の割合で添加・混合したものをを用いることも可能である。

【0199】製造法（ii）において、高反応性変性フェノール樹脂（A）の溶媒溶液は、得られた高反応性変性フェノール樹脂を精製処理して得られる粉状体を適切な有機溶媒に溶解し及び／又は希釈して、含浸に適する粘度に調整して用いられよい。

【0200】高反応性変性フェノール樹脂（A）を溶解及び／又は希釈する有機溶媒としては、高反応性変性フェノール樹脂（A）の良溶媒であれば特に限定されず、単一溶媒であっても混合溶媒であってもよい。このような有機溶媒としては、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルアセトアミドなどのアミド類；クロロベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類；テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；メタノール、エタノールなどのアルコール類；エチルセロソルブなどのグリコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；酢酸エチルなどのエステル類；クロロホルム、塩化メチレン、パークレン或いはこれらの混合物を挙げることができる。

【0201】これら有機溶媒の内、芳香族炭化水素類、アミド類、ハロゲン化芳香族炭化水素類、アルコール類およびケトン類が好ましい。これら有機溶媒は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよいことは言うまでもない。

【0202】なお、上記成形体の製造法（ii）では、繊維基材（E）に高反応性変性フェノール樹脂組成物の有機溶媒溶液を含浸させた後、一部を硬化させてプリプレグとし、このプリプレグを、後述するように、成形体製造時に積層して積層体とすることも可能である。

【0203】また、このような本発明に係る成形体の製造法（i）～（ii）において、熱圧成形条件は、結合剤を構成する高反応性変性フェノール樹脂が互いに架橋するのに十分な温度、例えば150～300℃、好ましくは150～250℃であり、圧力10～230kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10～200kg/cm<sup>2</sup>であり、成形時間は10分～10時間である。これらの条件は温度、圧力、時間の関数であり、具体的には上記範囲から適切な数値が選択されることになる。

【0204】本発明の摩擦材の製造においては、熱圧成

形後に、必要に応じて130～300℃、好ましくは150～250℃で、10分～10時間、後硬化すると良い。

（繊維強化樹脂板）本発明に係る繊維強化樹脂板は、繊維基材（E）と、該繊維基材（E）を結合するマトリックスとから構成されており、このマトリックスは、上記高反応性変性フェノール樹脂（A）と、エポキシ樹脂（B）とを含む樹脂組成物（変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物）が硬化されてなる。

【0205】エポキシ樹脂は成形収縮が小さく、耐熱性、耐摩耗性、耐薬品性、電気絶縁性に優れている。

【0206】このようなエポキシ樹脂としては、例えば、グリシジルエーテル型、グリシジルエステル型、グリシジリアミン型、混合型および脂環式型等のエポキシ樹脂を挙げることができる。

【0207】さらに具体的には、グリシジルエーテル型（フェノール系）としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、テトラプロモビスフェノールA型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、o-クレゾールノボラック型エポキシ樹脂などが；グリシジルエーテル型（アルコール系）としては、ポリプロピレングリコール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂などが；グリシジルエステル型としては、ヘキサヒドロ無水フタル酸型エポキシ樹脂、ダイマー酸型エポキシ樹脂などが；グリシジリアミン型としては、ジアミノジフェニルメタン型エポキシ樹脂、イソシアヌル酸型エポキシ樹脂、ヒダントイン酸型エポキシ樹脂などが；混合型としては、p-アミノフェノール型エポキシ樹脂、p-オキシアニソ酸型エポキシ樹脂などが挙げられる。上記エポキシ樹脂のうち、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェニル型エポキシ樹脂、グリシジリアミン型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。上記エポキシ樹脂を2種以上組み合わせたものも用いることができる。

【0208】上記変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物において、高反応性変性フェノール樹脂とエポキシ樹脂の混合割合は特に制限されないが、変性フェノール樹脂とエポキシ樹脂の合計を100重量部として、10/90～90/10（重量部）であることが好ましく、より好ましくは20/80～80/20（重量部）である。

【0209】変性フェノール樹脂の重量割合が10重量部未満では、得られる繊維強化樹脂板の耐熱性、耐湿性の向上効果が十分でなく、90重量部を超えると、マトリックスの硬化が不十分となり、得られた繊維強化樹脂板の強度が低下する。

【0210】また、本発明による高反応性変性フェノール樹脂は、反応性が良好であり、エポキシ樹脂の硬化剤



としても作用し、特に硬化促進剤等が存在しなくてもエポキシ樹脂と十分に反応して硬化するが、硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）を含んでいてもよい。このような変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物の硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）としては、エポキシ樹脂の硬化に用いられる種々の硬化剤および硬化促進剤を用いることができる。この変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物の硬化剤（C3）としては、例えば、環状アミン類、脂肪族アミン類、ポリアミド類、芳香族ポリアミン類および酸無水物

【0211】具体的には、例えば、環状アミン類としては、ヘキサメチレンテトラミンなど；脂肪族アミン類としては、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルピペラジン、イソホロンジアミン、ビス（4-アミノ-3-メチルシクロヘキシル）メタン、メンタンジアミン等を挙げることができる。

【0212】ポリアミド類としては、植物油脂肪酸（ダイマー又はトリマー酸）、脂肪族ポリアミン縮合物等；芳香族ポリアミン類としては、m-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシリレンジアミン等を挙げることができる。

【0213】また、酸無水物類としては、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノン無水テトラカルボン酸、無水クロレンド酸、ドデシニル無水コハク酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等を挙げることができる。

【0214】硬化促進剤（C2）としては、硬化反応を促進するものならば特に限定されず、1,8-ジアザビシクロ（5.4.0）ウンデセン-7などのジアザビシクロアルケンおよびその誘導体、トリエチレンジアミン、ベンジルジメチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール等の三級アミン類、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリブチルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィンなどの有機ホスフィン類、テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレートなどのテトラ置換ホスホニウム・テトラ置換ボレート、2-エチル-4-メチルイミダゾール・テトラフェニルボレート、N-メチルモルホリン・テトラフェニルボレートなどのテトラフェニルボロン塩、三フッ化ホウ素-アミン錯体等のルイス酸、ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒドラジドなどのルイス塩基、その他ポリメルカプタン、ポリサルファイドなどを

挙げることができる。これら硬化剤および硬化促進剤は、単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0215】本発明に係る繊維強化樹脂板に結合剤として用いられる樹脂組成物は、上記高反応性変性フェノール樹脂（A）、エポキシ樹脂（B）、および必要に応じて用いる硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）に加えて、さらに添加剤を含んでいてもよく、このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘度調製剤、難燃剤、充填剤および顔料などを挙げることができる。また、この変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物は、本発明の本質を損なわない範囲で、他の熱硬化性樹脂を含んでいてもよい。

【0216】本発明に係る繊維強化樹脂板で用いられる繊維基材（E）は、シート状あるいはテープ状等の繊維質構造体であれば特に限定されず、繊維強化樹脂板に要求される特性に応じて適宜選択される。このような繊維基材（E）は、無機あるいは有機繊維からなる布、不織布あるいは紙などであってよく、具体的には、炭素繊維クロス等の有機繊維布、ガラスクロス、等の無機繊維布；炭素繊維不織布等の有機不織布、ガラス繊維不織布等の無機繊維不織布；あるいはクラフト紙、リントー紙等の紙などを例示することができる。

【0217】また、繊維強化樹脂板に厳しい電気絶縁性が要求される場合には、繊維基材（E）としてガラスクロスまたはガラス繊維不織布を用いることが好ましく、特にガラスクロスが好ましい。

【0218】本発明に係る繊維強化樹脂板は、これら繊維基材（E）が単層である単板であってもよく、2層以上、通常は5層～30層程度である積層板であってもよい。

【0219】本発明に係る繊維強化樹脂板は、片面または両面または層間に銅、ニッケル、アルミニウムおよびクロムなどの金属箔層が形成されていてもよい。このような構成とすることにより、電気・電子材料に好適な繊維強化樹脂板を得ることができる。また、金属箔層が形成されていない場合は、おもに重電部品用電気絶縁板等に好適に使用できる。

【0220】以上説明した本発明に係る繊維強化樹脂板は、基本的に先の製造方法（i i）によっても製造することができる。

【0221】また、本発明に係る繊維強化樹脂板は、上述した繊維基材と、該繊維基材に含浸されかつ半硬化状態となった上記変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物とからなるプリプレグを用いて積層体とすることができる。

【0222】以下、プリプレグの製造を含む本発明に係る繊維強化樹脂板の製造方法を例示する。

【0223】本発明に係る繊維強化樹脂板は、高反応性変性フェノール樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）

と、必要に応じて硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)等の添加剤を含む上記樹脂組成物を有機溶媒に溶解したワニスとを調製し、このワニスと上記繊維基材とからプリプレグを調製し、次いで所望により複数のプリプレグを積層し、後硬化させて製造できる。

【0224】ワニスの調製において、樹脂組成物を溶解する有機溶媒は、使用する樹脂成分、高反応性変性フェノール樹脂(A)およびエポキシ樹脂(B)の両方を所望の濃度および濃度比で溶解可能であれば特に限定されず、単一溶媒であっても、混合溶媒であってもよい。

【0225】例えば、有機溶媒は、高反応性変性フェノール樹脂(A)およびエポキシ樹脂(B)の両方に対して良溶媒である有機溶媒から構成されていてもよく、高反応性変性フェノール樹脂(A)の良溶媒と、エポキシ樹脂(B)の良溶媒との混合溶媒で構成されていてもよい。

【0226】高反応性変性フェノール樹脂の良有機溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ジメチルホルムアミドなどのアミド類、クロルベンゼンなどのハロゲン化芳香族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、エチルセロソルブなどのグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチルなどのエステル類、クロロホルム、塩化メチレンおよびパークレン、あるいはこれらの混合物等を挙げることができる。これらの溶媒の内、芳香族炭化水素類、アミド類、ケトン類およびハロゲン化芳香族炭化水素類およびアルコール類が好ましく、これらは単独で用いても一種以上を混合して用いてもよい。

【0227】一方、エポキシ樹脂の良有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、メタノール、エタノールなどのアルコール類およびトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、あるいはこれらの混合物を挙げることができる。

【0228】ワニスを調製する場合、そのワニス濃度、溶解順序および溶解条件等は、有機溶媒の種類、樹脂の種類、要求されるワニスの粘度等に応じて適宜選択される。

【0229】例えば、ワニスは、高反応性変性フェノール樹脂を有機溶媒に溶解した高反応性変性フェノール樹脂ワニスと、エポキシ樹脂を有機溶媒に溶解したエポキシ樹脂ワニスとを調製し、これらワニスを適当な割合で混合することにより調製することができる。

【0230】高反応性変性フェノール樹脂ワニスは、さらに具体的には、高反応性変性フェノール樹脂を、常温または加温下、10~70%溶液となるような割合で有機溶媒に加え、10分~1時間程度攪拌した後、必要に応じて濾過等で不溶成分を除去し、さらに必要に応じて

適宜濃縮して調製される。また、エポキシ樹脂ワニスも同様の方法で製造することができる。

【0231】ワニスは、高反応性変性フェノール樹脂ワニスにエポキシ樹脂を直接加えても製造することができ、また逆にエポキシ樹脂ワニスに高反応性変性フェノール樹脂を直接加えてもよい。また、ワニスは、高反応性変性フェノール樹脂と、エポキシ樹脂を別々に、あるいは混合して一緒に有機溶媒に投入して製造することも可能である。

【0232】硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)は、エポキシ樹脂ワニスの製造時、あるいは高反応性変性フェノール樹脂ワニスおよびエポキシ樹脂ワニスの混合時等いずれの段階で添加してもよい。

【0233】本発明では、このようなワニスを、上述した繊維基材に含浸させた後に乾燥させ、有機溶媒を蒸発させて樹脂組成物を半硬化状態にしてプリプレグを調製している。

【0234】ワニスの繊維基材への含浸量は、特に制限されないが、通常乾燥後のプリプレグの全重量に対して、乾燥後の含浸樹脂量が1~60重量%、好ましくは20~55重量%となる範囲であることが望ましい。

【0235】また、プリプレグの乾燥方法は、特に制限されず、従来公知の方法から適宜選択すればよい。

【0236】本発明では、このようにして得られたプリプレグを、所望により複数枚、例えば5~30枚程度積層して成形し、樹脂組成物を完全に硬化させて繊維強化樹脂(積層)板を製造する。

【0237】また、片面または両面あるいは層間に金属箔を有する繊維強化樹脂板を製造する場合には、所望により複数重ねられたプリプレグ積層体の片面または両面あるいは層間に、銅、ニッケル、アルミニウム、クロム等の金属箔を重ねて成形すればよい。

【0238】この工程で適用される成形方法は、プリプレグに含まれる半硬化状態の樹脂組成物が均一に硬化され、複数枚積層された場合にはこれらを均一に接着・一体化させることができれば特に制限されず、例えば、加圧成形法を適用することができる。

【0239】加圧成形法では、繊維強化樹脂板は、例えば、所望により複数重ねられたプリプレグを、例えば温度150~300℃、好ましくは150~250℃、圧力10~200kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~150kg/cm<sup>2</sup>で、10分~3時間程度加圧加熱して製造される。

【0240】また、成形された繊維強化樹脂板は、150~300℃、好ましくは150~250℃の温度で、数時間~数十時間、後硬化(ポストキュア)することが望ましい。

【0241】ポストキュアを施すことにより、繊維強化樹脂板の耐熱性、寸法安定性等をさらに向上させることができる。

(摩擦材)本発明に係る摩擦材は、繊維基材(E)と、

該繊維基材(E)を結合するマトリックスとから構成されており、このマトリックスは、高反応性変性フェノール樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)とを含む樹脂組成物(変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物)が硬化されてなる。

【0242】本発明に係る摩擦材にあっても、変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物における、高反応性変性フェノール樹脂とエポキシ樹脂の混合割合は特に制限されないが、通常、上述の理由から、エポキシ樹脂の合計を100重量部として、10/90~90/10(重量部)であることが好ましく、より好ましくは20/80~80/20(重量部)である。

【0243】また、本発明に係る摩擦材に使用する変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物は、上述の硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)を含んでいてもよく、これら硬化剤(C3)および硬化促進剤(C2)は、単独で用いても、2種以上を組合せて用いてもよい。

【0244】この変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物は、さらに添加剤を含んでいてもよく、このような添加剤としては、例えば、酸化防止剤、紫外線吸収剤、粘度調製剤、難燃剤、充填剤および顔料などを挙げることができる。また、この変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物は、本発明の本質を損なわない範囲で、他の熱硬化性樹脂を含んでいてもよい。

【0245】本発明の摩擦材で用いられる繊維基材(E)は、摩擦部材の摩擦基材として従来公知の繊維基材を包含する。このような繊維基材(E)としては、例えばガラス繊維、石綿繊維等の無機繊維、ステープルファイバ等の有機繊維、及び炭素繊維等を例示することができる。これら繊維基材は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0246】これら繊維基材(E)は、短繊維、ミルド化繊維および長繊維(フィラメント)など様々な長さを有する材料であってよい。このような繊維基材(E)では、長さの異なる繊維基材を混合するなど様々な態様が可能である。

【0247】このような繊維基材(E)の使用量は、要求される物性により適宜選択すればよく、特に限定されないが、高反応性変性フェノール樹脂(A)100重量部に対して10~900重量部、好ましくは10~700重量部の量で使用される。

【0248】また、本発明に係る摩擦材は、例えば摩擦改良材として、前述の充填剤(F)を含んでいてもよい。

【0249】本発明では、このような充填剤(F)の使用量は、特に限定されないが、高反応性変性フェノール樹脂(A)100重量部に対して、20~900重量部、好ましくは80~700重量部の量で用いられる。

【0250】特に、本発明に係る摩擦材では、繊維基材

(E)は摩擦基材として、充填剤(F)は摩擦改良材として各々作用し、両者は組み合わせて用いることが好ましい。

【0251】例えば、このような繊維基材(E)と充填剤(F)との混合割合は、通常55:45~75:25、好ましくは60:40~70:30である。

【0252】以上説明した本発明に係る摩擦材は、基本的に先の成形体の製造方法(i)によって製造することができる。

【0253】即ち、本発明に係る摩擦材は、(i)高反応性変性フェノール樹脂粉末(A)、エポキシ樹脂(B)、硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)、及び更に必要に応じて各種添加剤を添加混合して得た混合物を、繊維基材(E)および/または充填剤(F)と混合し、熱圧成形することで製造できる。

【0254】また、このような本発明に係る摩擦材の製造法において、熱圧成形条件は、結合剤を構成する高反応性変性フェノール樹脂が互いに架橋するのに十分な温度、例えば150~300℃、好ましくは150~250℃であり、圧力10~230kg/cm<sup>2</sup>、好ましくは10~200kg/cm<sup>2</sup>であり、成形時間は10分~10時間である。これらの条件は温度、圧力、時間の関数であり、具体的には上記範囲から適切な数値が選択されることになる。

【0255】本発明の摩擦材の製造においては、熱圧成形後に、必要に応じて130~300℃、好ましくは150~250℃で、10分~10時間、後硬化するとよい。

(発泡体)本発明に係る発泡体は、上述の高反応性変性フェノール樹脂(A)とエポキシ樹脂(B)とを含む樹脂組成物(変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物)が硬化・発泡してなる。

【0256】また、本発明の発泡体に使用される変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物は、必要に応じて、上述の硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)を含んでいる。

【0257】このような変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物を発泡させるには、通常、発泡剤(D)が用いられる。

【0258】このような発泡剤(D)としては、熱分解型発泡剤および液体発泡剤の何れを用いてもよい。

【0259】熱分解型発泡剤は、有機系熱分解型発泡剤および無機系熱分解型発泡剤に大別され、これらは単独で使用しても良く、また組み合わせて用いてもよい。特に、有機系熱分解型発泡剤を他の有機系または無機系熱分解型発泡剤と併用することが望ましい。

【0260】このような有機系熱分解型発泡剤としては、例えばp-トルエンスルホニルヒドラジド、p-トルエンスルホニルアセトヒドラジン、ベンゼンスルホニルヒドラジド、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラ

ジド、アゾジカルボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、ヒドラゾジカルボンアミド等を挙げることができ、特にベンゼンスルホニルヒドラジド、ジニトロソペンタメチレントラミン等が好適に使用できる。

【0261】無機系熱分解型発泡剤としては、例えば炭酸亜鉛、炭酸ニッケル、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸アンモニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、炭酸ストロンチウム、炭酸マグネシウム等を挙げることができ、特に炭酸アンモニウムの使用が好ましい。

【0262】また、液体発泡剤は、一般に低沸点で蒸発熱が低く、蒸発し易い有機系液体であればよく、特にその種類を限定されない。このような液体発泡剤としては、例えば、石油エーテル、ナフサ、ペンタン、ヘキサン等の揮発性石油類；酢酸エチル等の低分子量脂肪酸エステル；メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール等の低級脂肪族1価アルコール；塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、HCFC141b、HFC245fa、トリクロロエタン、ジクロロエチレン、トリフルオロトリクロロエタン等の低沸点ハロゲン化炭化水素などを挙げることができ、これらは単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0263】これら発泡剤の添加量は特に制限されず、例えば製造する発泡体の所望の密度（発泡倍率）などに応じて適宜調節される。

【0264】しかしながら、一般に、熱分解型発泡剤は、高反応性変性フェノール樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）を含む樹脂成分100重量部に対して、0.2～20重量部、好ましくは2～10重量部の量で用いられる。

【0265】熱分解型発泡剤の使用量が0.2重量部未満では、発泡倍率が低すぎて満足な発泡体を得られず、20重量部を越えると、逆に発泡倍率が高くなりすぎ、機械的強度が低下する傾向がある。

【0266】また、一般的に、液体発泡剤の添加量は、樹脂成分100重量部に対して5～40重量部、好ましくは10～30重量部である。

【0267】液体発泡剤の使用量が5重量部未満では、発泡倍率が低すぎて満足な発泡体を得られず、40重量部を越えると、逆に発泡倍率が高くなりすぎ、機械的強度が低下する傾向がある。

【0268】本発明の発泡体を使用される変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物は、このような発泡剤（D）に加えて、整泡剤（G）を含んでいてもよい。

【0269】このような整泡剤（G）としては、例えば、気泡安定剤として働く種々のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ヒマシ油エチレンオキサイド付加物等の非イオン系界面活性剤、又は金属石鹸等のア

ニオン系界面活性剤又はレシチン等の両性界面活性剤やシリコン系整泡剤を挙げることができ、特にシリコン系整泡剤の使用が望ましい。

【0270】また、この変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物には、高反応性変性フェノール樹脂（A）の機能を損なわない範囲の少量で発泡体用樹脂原料として知られる種々のフェノール系樹脂等の熱硬化性樹脂を配合しても良い。

【0271】このような熱硬化性樹脂としては、ノボラック型フェノール樹脂、オルトクレゾールノボラック型フェノール樹脂、キシレン変性フェノール樹脂等を例示できる。

【0272】変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物は、通常、主成分である高反応性変性フェノール樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）を混合し、次いで必要に応じて、硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）、発泡剤（D）、整泡剤（G）等の任意の各種添加剤を添加混合して調製され、適宜選択される条件下で硬化・発泡される。

【0273】本発明において、変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物を構成する高反応性変性フェノール樹脂（A）は、上述したような粉末状であってもワニス状であってもよい。

【0274】ただし、変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物は、その扱いやすさの観点から、高反応性変性フェノール樹脂（A）を精製処理して得た粉状物を、やはり粉状の他の成分と混合し、あるいは液状物を含む他の成分と混合し加工を施した成形粉（コンパウンド）であることが望ましい。

【0275】しかし、エポキシ樹脂として液状のものをを使用する場合や、液体発泡剤を使用した場合には、変性フェノール樹脂組成物は液状となるが、何らさしつかえない。

【0276】変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂組成物の発泡に際して、発泡剤（D）の添加時期は、その発泡機能が十分に発揮できれば特に制限されないが、一般に未硬化の高反応性変性フェノール樹脂（A）に混合し、その後硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）を加え混合する方法が採用される。

【0277】より具体的には、例えば樹脂成分に液体発泡剤（D）を混ぜ、その後硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）を加えて、通常一般に用いられる方法、例えばニーダー、高速攪拌機付き容器、3成分用ミキシングヘッド等を用いて混合すればよい。また、予め樹脂成分と硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）を混合した後に、該液体発泡剤（D）を加えることもできる。

【0278】また、変性フェノール樹脂／エポキシ樹脂成分への熱分解型発泡剤（D）と硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）とは、例えば樹脂成分に同

時に添加しても良く、また樹脂成分と硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)を混合した後に、該熱分解型発泡剤(D)を加えることもできる。この場合も通常一般に用いられる方法、例えばニーダー、高速攪拌機付き容器、3成分用ミキシングヘッド等を用いて混合すればよい。

【0279】熱分解型発泡剤を加えたまま長期間保存すると本発明の高反応性変性フェノール樹脂(A)のポットライフを低下させたり、長期保存中に徐々に分解したりするときがあるため、熱分解型発泡剤は発泡成形する直前に混合することが望ましい。

【0280】本発明に係る発泡体は、例えば上記各成分を含む変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物を押出発泡法によってシート状に押出・発泡させて製造できる。また、本発明の発泡体は、液状の変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物を型内に充填し、発泡させて製造することもでき、後者の方法では、用いる型を変更することによって、種々の形状・大きさの発泡体を得ることが可能である。

【0281】変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂組成物の発泡は、例えば80~300℃、好ましくは80~250℃の温度で、3分~15分、好ましくは5分~10分間維持することで行なうことができる。ただし、これら発泡温度および時間は、相互に影響される関数関係にあり、十分な発泡・硬化ができれば、上記範囲の数値である必要はない。

【0282】また、発泡成形後に、必要に応じて、130~300℃、好ましくは180~250℃の温度で、数時間後硬化することが望ましい。

(接着剤) 本発明に係る接着剤は、上記高反応性変性フェノール樹脂(A)と上記エポキシ樹脂(B)とを主樹脂成分とし、必要に応じて、上記硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)を含んでいる。

【0283】本発明に係る接着剤では、高反応性変性フェノール樹脂(A)/エポキシ樹脂(B)の配合割合は、通常10/90~90/10(重量比)、好ましくは20/80~80/20である。

【0284】このような硬化剤(C3)は、樹脂成分100重量部に対して、5~50重量部、好ましくは5~20重量部の量で用いられる。また、硬化促進剤(C2)は樹脂成分100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部の量で用いられる。

【0285】本発明の接着剤は、高反応性変性フェノール樹脂(A)の機能を損なわない範囲の少量で、他の改質剤樹脂を含んでもよい。

【0286】このような改質剤樹脂としては、例えば熱硬化性アクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ブロッコイソシアネートなどを挙げることができる。

【0287】また、本発明の接着剤には、接着剤の分野

で公知の種々の添加剤を添加することができる。

【0288】このような添加剤としては、例えば各種キレート剤、無機充填剤(タルク、クレイ、炭酸カルシウム、ケイ酸塩)、酸化防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤等を挙げることができる。

【0289】このような成分を含む本発明の接着剤は、被接着物の接着に際しては、高反応性変性フェノール樹脂(A)およびエポキシ樹脂(B)を主成分とする樹脂成分と、必要に応じて添加される硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)と、有機溶媒とからなる接着剤溶液の形態で使用される。また、この接着剤溶液には、任意に、上記改質剤樹脂および添加剤が添加・混合される。

【0290】接着剤溶液を調製するに際して、有機溶媒と、樹脂成分、硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)等および添加剤などとの混合順序は、特に限定されず、接着操作の手順等に合わせて適宜選定すれば良い。

【0291】好ましくは、接着剤溶液は、予め高反応性変性フェノール樹脂(A)の溶液と、エポキシ樹脂(B)の溶液とを調製しておき、使用に際して、両者を混合して調製される。

【0292】また、予め高反応性変性フェノール樹脂(A)の溶液を調製しておき、使用に際して粉状のエポキシ樹脂(B)を加えて接着剤溶液としてもよい。あるいは逆に、予めエポキシ樹脂(B)の溶液を調製しておき、使用に際して粉状の高反応性変性フェノール樹脂(A)を加えて接着剤溶液としてもよい。

【0293】接着剤溶液の調製に使用される樹脂溶液は、例えば、常温ないし加温下で10~70%溶液となるような割合で、有機溶媒に高反応性変性フェノール樹脂(A)および/またはエポキシ樹脂(B)を加え、10分~1時間程度攪拌した後、必要に応じて濾過等による不溶成分の除去、濃縮または希釈などを行なって製造することができる。

【0294】また、本発明に係る接着剤では、このような接着剤溶液への、硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)等および添加剤の添加は、任意の時期に行なうことができる。

【0295】例えば、改質剤樹脂および添加剤は、上述の高反応性変性フェノール樹脂(A)の溶液またはエポキシ樹脂(B)の溶液に予め添加されていてもよい。また、改質樹脂、添加剤或いは別途調製された改質剤樹脂および添加剤等の溶液を、使用に際して混合してもよい。

【0296】また、硬化剤(C3)および/または硬化促進剤(C2)は、使用に際して、粉体または溶液として、混合されることが通常である。

(塗料) 本発明に係る防食塗料は、上述の高反応性変性フェノール樹脂(A)と上述のエポキシ樹脂(B)とを

主樹脂成分（ビヒクル）としている。

【0297】本発明に係る防食塗料では、高反応性変性フェノール樹脂（A）／エポキシ樹脂（B）の配合割合は、通常 10／90～90／10（重量部）、好ましくは 20／80～80／20 である。

【0298】また、本発明の防食塗料用ビヒクルは、これら高反応性変性フェノール樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）に加えて、この高反応性変性フェノール樹脂（A）の機能を損なわない範囲の少量で、例えば粘糊化剤などとして知られる他の樹脂を含んでいてもよい。

【0299】このような任意に添加される樹脂としては、コールタール、ピッチ、アスファルト等の歴青物質の他、石油樹脂、クマロン樹脂、キシレン樹脂を例示できる。

【0300】本発明に係る防食塗料は、必要に応じて、上述の硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）を含んでいる。

【0301】本発明に係る防食塗料では、上述の硬化剤（C3）は、主樹脂成分 100 重量部に対して、通常 5～50 重量部、好ましくは 5～20 重量部の量で用いられる。

【0302】また、硬化促進剤は樹脂成分 100 重量部に対して、0.1～20 重量部、好ましくは 0.5～10 重量部の量で用いられる。

【0303】このようなビヒクルおよび任意に添加される硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）を含む本発明の防食塗料には、得られた塗膜を着色するとともに、その強度や寸法安定性などの諸物性を向上させることが可能な無機顔料を添加することが望ましい。

【0304】特にこのような塗膜の内部応力を緩和する充填剤としても機能する顔料としては、例えば、タルク、クレイ、炭酸カルシウム、ケイ酸塩等の無機顔料（体質顔料）；クロム酸バリウム、クロム酸亜鉛、磷酸亜鉛、塩基性硫酸等の防食顔料；ベンガラ、酸化チタン、カーボンブラック等の着色顔料など例示できる。

【0305】この場合に、これらの無機顔料は、塗膜全重量中、10～70 重量％、好ましくは 20～60 重量％の量で用いられることが望ましい。

【0306】本発明に係る防食塗料は、このような顔料以外にも、この分野で公知な種々の添加剤を添加することができ、このようなものとしては、例えば、よう変剤、消泡剤、ダレ防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、シランカップリング剤等を挙げることができる。

【0307】以上説明した成分を含む本発明の防食塗料は、塗布物に塗布するに際しては、通常、高反応性変性フェノール樹脂（A）およびエポキシ樹脂（B）を主成分とする樹脂成分と、必要に応じて添加される硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）と、有機溶媒とを含む塗料溶液の形態で使用される。また、この塗料溶液には、任意に、上記顔料および添加剤が添加・混

合される。

【0308】塗料溶液を調製するに際して、有機溶媒と、樹脂成分、硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）等および添加剤などとの混合順序は、特に限定されず、塗装操作の手順等に合わせて適宜選定すれば良い。

【0309】好ましくは、接着剤溶液は、予め高反応性変性フェノール樹脂（A）の溶液と、エポキシ樹脂（B）の溶液とを調製しておき、使用に際して、両者を混合して調製される。

【0310】また、予め高反応性変性フェノール樹脂（A）の溶液を調製しておき、使用に際して粉状のエポキシ樹脂（B）を加えて塗料溶液としてもよい。あるいは逆に、予めエポキシ樹脂（B）の溶液を調製しておき、使用に際して粉状の高反応性変性フェノール樹脂（A）を加えて塗料溶液としてもよい。

【0311】塗料溶液の調製に使用される樹脂溶液は、例えば、常温ないし加温下で 10～70％溶液となるような割合で、有機溶媒に高反応性変性フェノール樹脂（A）および／またはエポキシ樹脂（B）を加え、10分～1時間程度攪拌した後、必要に応じて濾過等による不溶成分の除去、濃縮または希釈などを行なって製造することができる。

【0312】また、本発明に係る防食塗料では、このような塗料溶液への、硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）、顔料および添加剤の添加は、任意の時期に行なうことができる。

【0313】例えば、顔料および添加剤は、上述の高反応性変性フェノール樹脂（A）の溶液またはエポキシ樹脂（B）の溶液に予め添加されていてもよい。また、顔料、添加剤を、使用に際して適宜混合してもよい。

【0314】また、硬化剤（C3）および／または硬化促進剤（C2）は、使用に際して、粉体または溶液として、混合されることが通常である。

（難燃性樹脂用組成物）本発明に係る第一の難燃性樹脂用組成物は、上述の高反応性変性フェノール樹脂（A）と、熱可塑性樹脂とを含んでいる。

【0315】本発明では、熱可塑性樹脂の種類は、高反応性変性フェノール樹脂と相溶性があれば特に限定されない。このような熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリエステル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアセタール、ポリエチレンおよびポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリアミド、ポリアセタール、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリカーボネートとABS樹脂のアロイ、AS樹脂およびシリコン樹脂が使用でき、その中でもポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ABS樹脂、ポリウレタン樹脂及びシリコン樹脂が好ましく用いられる。これら熱可塑性樹脂は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いても良い。

【0316】本発明の第一の難燃性樹脂用組成物では、高反応性変性フェノール樹脂の添加量は特に限定されないが、例えば他の樹脂100重量部に対して、1～100重量部、好ましくは5～50重量部の量で用いられる。

【0317】本発明の第一の難燃性樹脂用組成物は、その製造する方法を特に限定されるものではなく、例えば上記の熱可塑性樹脂と高反応性変性フェノール樹脂とを所定量配合し、内部に攪拌翼を有する攪拌式混合機、押し出し機、ニーダー、熱ロール、バンバリーミキサー等で熔融混練することができる。

【0318】熔融混練の条件は特に制限されず、通常100～300℃で、混合機内での滞留時間は、10～80分であることが好ましい。

【0319】このようにして得られた本発明に係る第一の難燃性樹脂用組成物は、様々な成形方法、例えば射出成形法、押し出し成形法、圧縮成形法または真空成形法により、所望の形状を付与して成形体とすることができる。

【0320】すなわち、本発明に係る第一の難燃性樹脂用組成物は、その樹脂が用いられる通常の用途、特に難燃性が要求される用途に制限なく適用でき、例えば、シート状、板状、袋状、箱状などの種々形状の成形体、繊維強化樹脂板および発泡体、あるいは接着剤および塗料等として用い得る。

【0321】なお、上述の第一の難燃性樹脂組成物が、これら用途において従来公知の充填剤、顔料、添加剤を含み得ることは言うまでもない。

【0322】本発明に係る第二の難燃性樹脂用組成物は、発泡体の製造に特に用いられ、高反応性変性フェノール樹脂と、ポリオール類、イソシアネート類、発泡剤および触媒から得られる樹脂とを含んでいる。

【0323】このようなポリオール類としては、グリコールなどの脂肪族ジオール；ビスフェノールAなどの芳香族ジオール；グリセロール等のトリオール；ペンタエリスリトールなどのテトラオール；ポリアルキレングリコール；糖系アルコール；これらジオール、トリオール、テトラオール、ポリアルキレングリコールおよび糖系アルコール、またはエチレンジアミンなどの活性水素を2個以上有する化合物とアルキレンオキッドとの付加重合物等のポリエーテルポリオール；上記ジオール、トリオール、テトラオール、ポリアルキレングリコールおよび糖系アルコールなどの2個以上のヒドロキシル基を有する化合物と、アジピン酸、フタル酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸などの2個以上のカルボキシル基を有する酸とのエステル等のポリエステルポリオールなどを例示できる。これらポリオール類は、単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いても良い。

【0324】イソシアネート類としては、一般に用いられる芳香族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネ

ート、あるいは脂肪族ポリイソシアネート類が採用できる。このイソシアネート類の具体例として、2,4-及び2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、4,2'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを例示できる。これらイソシアネート類は、単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いても良い。

【0325】このようなイソシアネート類の使用量は、イソシアネート基対水酸基の当量比(NCO/OH)1.0～1.3の割合で用いられることが望ましい。

【0326】本発明に係る第二の難燃性樹脂用組成物において、高反応性変性フェノール樹脂の使用量は、特に制限されないが、望ましくはポリオール類100重量部に対して1～60重量部であり、さらに望ましくは2～30重量部である。1重量部未満では難燃性の向上は見られず、また60重量部を越えると難燃性能向上は頭打ちとなるばかりか、ウレタンフォームとした場合のフォーム物性が著しく低下する傾向がある。

【0327】また、触媒としては、ポリウレタンの製造に従来より用いられていた種々の化合物を用いることができ、例えばジメチルエタノールアミン、ジメチルアミノエトキシエタノール、トリエチレンジアミン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、N,N,N',N'-テトラメチルヘキサメチレンジアミン、N,N',N'',N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,4-ビス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2,6-ジ-tert-ブチル-4-ジメチルアミノトリメチルシランフェノール、トリエチルアミンジアザビスクロウンデセン、ナフテン酸鉛、オクテン酸鉛、オクテン酸鉄、ナフテン酸鉄、有機スズ化合物(ジブチルチンジラウレート、オクチル酸スズ等)などを例示できる。

【0328】このような触媒は、触媒の活性度によって異なるが、通常ポリオール類100重量部に対して0.01～2.0重量部の量で用いられる。

【0329】発泡剤としては、一般に低沸点で蒸発し易い有機系液体あるいは水を用い、特にその種類を限定されない。このような発泡剤としては、例えば、石油エーテル、ナフサ、ペンタン、ヘキサン等の揮発性石油類；酢酸エチル等の低分子量脂肪酸エステル；メチルエチルケトン、アセトン等のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール等の低級脂肪族1価アルコール；塩化メチレン、四塩化炭素、トリクロロフルオロメタン、トリクロロトリフルオロエタン、ジクロロメタン、トリクロロエタン、ジクロルメチレン、トリフロロトリクロロメタン等の低沸点ハロゲン化炭化水素、あるいは水などを挙げることができ、これらは単独で用いても、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0330】これら発泡剤の添加量は特に制限されず、例えば製造する発泡体の所望の密度（発泡倍率）などに応じて適宜調節される。

【0331】しかしながら、一般的な発泡剤の添加量は、ポリオール類100重量部に対して1～40重量部、好ましくは10～30重量部である。これらを常法により反応させて、第二の難燃性樹脂用組成物を得ることが出来る。

【0332】本発明に係る第二の難燃性樹脂用組成物は、これら樹脂組成物、触媒及び発泡剤に加えて整泡剤を含んでいても良い。

【0333】このような整泡剤としては、例えば、気泡安定剤として働く種々のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ヒマシ油エチレンオキサイド付加物等の非イオン系界面活性剤、又は金属石鹼等のアニオン系界面活性剤又はレシチン等の両性界面活性剤やシリコン系整泡剤を挙げることができ、特にシリコン系整泡剤の使用が望ましい。

【0334】第二の難燃性樹脂用組成物は、例えば上記高反応性変性フェノール樹脂、ポリオール類、イソシアネート類、発泡剤及び触媒などの必須成分および整泡剤を所望の順序及び方法、例えばニーダー、高速攪拌機付容器、多成分用ミキシングヘッド等を用いて混合し、押出発泡法によってシート状に押出・発泡させてシート状発泡体とすることができる。また、本発明の第二の難燃性樹脂用組成物は、上記各成分を混合後、型内に充填し、発泡させて発泡体とすることもできる。後者の方法では、用いる型を変更することによって、種々の形状・大きさの発泡体を得ることが可能である。

【0335】第二の難燃性樹脂用組成物の発泡は、例えば80～300℃、好ましくは80～250℃の温度で、3分～15分、好ましくは5分～10分間維持することで行なうことができる。ただし、これら発泡温度および時間は、相互に影響される関数関係にあり、十分な発泡・硬化ができれば、上記範囲の数値である必要はない。

【0336】また、発泡成形後に、必要に応じて、130～300℃、好ましくは180～250℃の温度で、数時間後硬化することが望ましい。

【0337】また、本発明の第一及び第二の難燃性樹脂用組成物からなる成形品等が燃焼する場合、高反応性変性フェノール樹脂が、この成形品等の表面に炭化皮膜を形成し、火炎が広がるのを防ぎ、更には自己消火性を有するようになる。本発明で使用する高反応性変性フェノール樹脂は、樹脂中に縮合多環芳香族を含むことから炭化皮膜を形成しやすい。

【0338】以上説明した本発明の第一及び第二の難燃性樹脂用組成物は、高反応性変性フェノール樹脂（A）を難燃剤として含んでいるため、従来公知のハロゲン化合物などのハロゲン系難燃剤、亜磷酸および磷酸、こ

れらのエステルおよび塩などのリン系難燃剤および酸化アンチモンなどのアンチモン系難燃剤を添加した場合と同等の難燃性を示す。

【0339】本発明の第一及び第二の難燃性樹脂用組成物では、高反応性変性フェノール樹脂の水酸基が他の樹脂の官能基と結合した架橋構造を構成していても、あるいはそのまま樹脂混合物中に存在していても、難燃性および自己消化性を示す。従って、本発明の組成物は、様々な熱可塑性樹脂を含む場合でも難燃性を示し得ると考えられる。

【0340】さらに、本発明で難燃剤として用いられる高反応性変性フェノール樹脂は、ハロゲン系難燃剤と異なり、これを含む樹脂組成物が燃焼してもダイオキシンなどを発生させる恐れがないという特質を有している。

【0341】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に係る高反応性変性フェノール樹脂組成物は、高反応性変性フェノール樹脂（A）およびその硬化剤（C1）とからなるため、繊維基材（E）および／または充填剤（F）と組み合わせた場合に、耐熱性に優れ、従って高温下での曲げ強度、衝撃強度、摩擦係数安定性（耐フェード性）および耐磨耗性に優れた成形体を提供することができ、自動車分野をはじめとする各種金属部品の代替品としての用途も期待できる。

【0342】また、本発明に係る成形体は、上述の特性を有し、電気、車輛、化学等の分野において、好適に用いることができ、特に繊維基材（E）および必要に応じて充填剤（F）を含んだ場合には、高熱時での上記特性をバランス良く備えているため、高速運行時に高熱が発生するクラッチフェーシング等の摩擦部材として特に有利となる。

【0343】本発明の繊維強化樹脂板は、銅等の金属との接着性および電気絶縁性に優れ、寸法安定性、強度および耐磨耗性等の機械的特性、および耐薬品性、耐候性、耐熱性および耐湿性などの化学的特性、特に耐熱性にも優れており、例えば積層体としてプリント配線板用に好適に使用できる。

【0344】本発明に係る摩擦材は、温度や速度に対する摩擦係数が安定し、高温下での耐磨耗性、曲げ強度、衝撃強度に優れている。

【0345】本発明に係る発泡体は、耐熱性、耐湿性、高温における寸法安定性、強度等の機械的特性に優れ、かつ発泡成形性が良好である。

【0346】本発明に係る樹脂接着剤は、金属等との接着性に優れ、高い耐水接着性と耐熱接着性を示す他、金属に対する腐食性を有さず、かつ優れた防食性および寸法安定性を有する。

【0347】本発明に係る防食塗料は、耐候性、防食性（耐薬品性）、耐熱性に優れ、かつ酸を実質的に含まないので防食（防錆）処理する金属を腐食することが



なく、金属との高い接着性、加熱時の優れた機械的特性を示す塗膜が得られる。

【0348】本発明に係る難燃性樹脂用組成物は、熱可塑性樹脂に、従来公知のハロゲン系樹脂製難燃剤、ハロゲン系難燃剤、リン系難燃剤およびアンチモン系難燃剤を添加した場合と同等の難燃性を示し、燃焼に際してダイオキシンなどの有害物質を発生することがない。

【0349】以下、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、これら実施例は本発明の範囲を制限するものでない。

表 1

|               | 原料油 A     | 原料油 B     |
|---------------|-----------|-----------|
| 油種            | 流動接触分解留出油 | 流動接触分解塔底油 |
| 比重 15℃        | 0.9688    | 1.0443    |
| 沸点(℃)         | 207~470   | 310~510   |
| 芳香族炭化水素分率(fa) | 0.51      | 0.66      |
| 芳香環水素量(Ha)(%) | 28        | 25        |
| 平均分子量         | 235       | 324       |

【0354】また、以下の実施例において測定された数平均分子量、エポキシ樹脂との反応性（ゲル化時間で判断；短いほど反応性が高い）、樹脂熔融粘度および水酸基当量等は、以下の装置または測定方法で測定した。

【0355】＜数平均分子量＞

測定装置：東ソー（株）製GPC装置 HLC-8020（カラム：TSK ゲル3000HXL+TSK ゲル2500HXL × 3、標準物質：ポリスチレン）

得られたデータから、ポリスチレンを標準物質として分子量を換算した。

【0356】＜ガラス転移温度＞

測定方式：動的粘弾性法

測定装置：（株）レオロジー、DVE RHEOSPECTOLER DVE-4V型

荷重方式：引張法

測定周波数：10Hz

昇温速度：5℃/分

動的測定変位：±5×10<sup>-4</sup>cm

試験片：幅4mm×厚さ1mm×スパン30mm

＜水酸基当量＞塩化アセチル化法により測定した。

【0357】＜ICI粘度＞ICI社製、ICIコーンプレート粘度計を用いて測定した。

【0358】＜ゲル化時間＞JIS K 6910に準拠し170℃で測定した。

【0359】＜成形直後のショアー硬度＞ショアー硬度計を用いて測定した。

【0360】＜曲げ強度、弾性率およびシャルピー衝撃

【0350】

【実施例】以下において、部は特に断らないかぎり、全て重量基準であるものとする。

【0351】なお、反応原料として使用する原料油A及びB（石油系重質油）の性状を表1に示す。

【0352】これら原料油A、Bは、各々減圧軽油の流動接触分解（FCC）工程で得た留出油及び塔底油である。

【0353】

【表1】

強度＞JIS K 6911に準拠して測定した。

【0361】＜ピール強度＞JIS K 6481に準拠して測定した。

【0362】＜吸湿率＞JIS K 7209に準拠して成形体を作製し、所定条件で処理する前と後の成形体の重量差を測定し求めた。

【0363】＜摩擦係数＞JIS D 4411に準拠して測定した。

【0364】＜磨耗量＞JIS D 4411に準拠して測定した。

【0365】＜発泡体密度＞JIS K 7222に準拠して測定した。

【0366】＜圧縮強度＞JIS K 7220に準拠して測定した。

【0367】＜難燃性評価＞JIS A 9514（硬質ウレタンフォーム保温材の6.9燃焼試験）及びJIS K 7201（酸素指数法による高分子材料の燃焼試験法）に準拠して測定した。

【0368】

【製造例1】表1に示す原料油A100.0g、フェノール108.3g、パラホルムアルデヒド19.7g、及びシュウ酸1.33gを1リットルガラス製反応容器に仕込み、250～350rpmの速度で攪拌しながら、20分で100℃まで昇温した。100℃まで昇温後、同温度で100分間攪拌しながら反応させて反応生成物を得た。

【0369】得られた反応生成物を分液ロートに入れ、

80℃に保ちながら20分間静置し、上層の未反応原料油分と下層の粗高反応性変性フェノール樹脂を分離した。

【0370】この粗高反応性変性フェノール樹脂を、175℃でフェノールの留出がなくなるまで減圧蒸留した後、更に温度を185℃に上昇させ、減圧下窒素を吹き込むことにより未反応フェノールを除去した。

【0371】未反応フェノール除去後の粗高反応性変性フェノール樹脂にヘビーナフサ100mlを加え、約98℃まで昇温させて同温度で30分間攪拌し、樹脂中に残存する未反応原料油を抽出した。その後、室温まで冷却し、上層に分離した未反応油を含むヘビーナフサ層をデカンテーションにより除去した。上記のヘビーナフサを用いた一連の未反応油抽出除去操作を同条件で更に1回行うことで、高反応性変性フェノール樹脂83.2gを得た。

【0372】得られた高反応性変性フェノール樹脂の軟化点は75℃、数平均分子量は649、150℃での溶解粘度は1.1p（ポイズ）、水酸基当量は130であった。これら特性を、反応条件とともに表2に示す。

【0373】

【製造例2～9】表1に示す原料油、フェノール、パラホルムアルデヒド及びシュウ酸の使用量、原料油及びフェノール類の種類を表2に示すように変更した以外は製造例1と同様にして、高反応性変性フェノール樹脂を得た。

【0374】得られた高反応性変性フェノール樹脂の特性を、反応条件とともに表2に示す。

【0375】

【表2】

表 2

| 原料油            | フェノール類         | 石油系重質油A<br>B | N11   | N22   | N33   | N44   | N55   | N66   | N77   | N88   | N99   |
|----------------|----------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                |                |              | (g)   | (g)   | (g)   | (g)   | (g)   | (g)   | (g)   | (g)   | (g)   |
| フェノール類         | フェノール          | α-ナフトール      | 100.0 | 300.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| α-クレゾール        | 0-クレゾール        |              | 108.3 | 76.8  | 121.6 | 165.8 | -     | 71.0  | 220.0 | 101.3 | 23.7  |
| 反応温度           | 反応時間           |              | 19.7  | 17.79 | 29.3  | 19.7  | 19.7  | 11.3  | 38.1  | 17.4  | 9.1   |
| 収量             |                |              | 1.33  | 2.67  | 1.33  | 1.33  | 1.33  | 0.7   | 1.33  | 1.3   | 1.33  |
| 150℃粘度 (IC粘度計) | 200℃粘度 (IC粘度計) |              | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   | 100   |
| 軟化点 (℃)        | 数平均分子量         |              | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   | 120   |
| 水酸基当量          |                |              | 83.2  | 85.7  | 115.0 | 113.0 | 87.0  | 49.6  | 143.8 | 81.9  | 35.9  |
|                |                |              | 1.1   | -     | 7.0   | 8.0   | 6.9   | 7.5   | 1.2   | 2.1   | -     |
|                |                |              | 75    | -     | 93    | 95    | 71    | 95    | 75    | 79    | 151   |
|                |                |              | 649   | 1205  | 869   | 1100  | 703   | 683   | 643   | 645   | 1315  |
|                |                |              | 130   | 151   | 130   | 183   | 145   | 166   | 133   | 147   | 164   |

【0376】

【実施例1】製造例1で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末100重量部及びガラス繊維ミルド（ES30T：ユニチカユーエムグラス（株）製）240重量部を自動乳鉢を用いて室温で混合攪拌した後、硬化剤（ヘキサメチレンテトラミン）10重量部を添加混合して、硬化材含有樹脂組成物粉末を得た。更に、カルナバワックス2重量部を添加し、得られた混合物を120℃の温度に調整された熱ロール機で20分間混合し、更に室温まで冷却し、次いで粉碎してコンパウンド（成形用粉体）を製造した。

【0377】このコンパウンドを、所定形状の金型に導入し、180℃、100kg/cm<sup>2</sup>にて3分間圧縮成形

し、更に180℃にて8時間後硬化することにより成形体を得た。

【0378】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0379】

【実施例2】製造例1で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末100重量部に対するガラス繊維ミルド、ヘキサメチレンテトラミンおよびカルナバワックスの量を変更した以外は、実施例1と同様にしてコンパウンド（成形用粉体）を製造した。

【0380】このコンパウンドを、トランスファー成形法により、180℃、100kg/cm<sup>2</sup>にて3分間かけて所定形状に成形し、更に180℃にて8時間後硬化することにより成形体を得た。

【0381】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0382】

【実施例3】高反応性変性フェノール樹脂粉末および繊維基材として、各々製造例2で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末および炭素繊維ミルドを用いた以外は実施例2と同様にしてコンパウンド（成形用粉体）を製造した。得られたコンパウンドの組成を以下に示す。

【0383】このコンパウンドを用い、実施例2と同様にして成形体を得た。

【0384】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0385】

【実施例4】高反応性変性フェノール樹脂粉末として、製造例3で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末を用いた以外は、実施例2と同様にしてコンパウンド（成形用粉体）を製造した。

【0386】このコンパウンドを用い、実施例1と同様にして成形体を得た。

【0387】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0388】

【実施例5】高反応性変性フェノール樹脂粉末として、製造例4で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末を用いた以外は、実施例3と同様にしてコンパウンド（成形用粉体）を製造した。

【0389】このコンパウンドを用い、実施例1と同様にして成形体を得た。

【0390】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0391】

【実施例6】高反応性変性フェノール樹脂粉末として、製造例5で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末を用いた以外は、実施例2と同様にしてコンパウンド（成形用粉体）を製造した。得られたコンパウンドの組成を以下に示す。

【0392】このコンパウンドを用い、実施例2と同様にして成形体を得た。

【0393】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0394】

【実施例7】高反応性変性フェノール樹脂粉末として、製造例5で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末を用い、高反応性変性フェノール樹脂粉末100重量部に対するガラス繊維ミルドの量を変更し、かつ熔融シリカ（56重量部）を用いた以外は、実施例1と同様にしてコンパウンド（成形用粉体）を製造した。

【0395】このコンパウンドを用い、実施例2と同様にして成形体を得た。

【0396】得られた成形体の物性を表3に示す。

【0397】

【表3】

表 3

| 変性フェノール樹脂        | 製造例 1   | 製造例 2    | 製造例 3    | 製造例 4   | 製造例 5    | 製造例 6    | 製造例 7    |
|------------------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|
|                  | 100     | 100      | 100      | 100     | 100      | 100      | 100      |
| ファイラー            | 240     | 112      | 112      | 112     | 112      | 112      | 58       |
| 硬化剤              | 10      | 12       | 12       | 12      | 12       | 12       | 12       |
| 内部磨型剤            | 2       | 2.24     | 2.24     | 2.24    | 2.24     | 2.24     | 2.24     |
| 成形方法             | 圧縮成形    | トランスラ-成形 | トランスラ-成形 | 圧縮成形    | トランスラ-成形 | トランスラ-成形 | トランスラ-成形 |
| 成形温度             | 180     | 180      | 180      | 180     | 180      | 180      | 180      |
| 成形圧力             | 100     | 100      | 100      | 100     | 100      | 100      | 100      |
| 成形時間             | 3       | 3        | 3        | 3       | 3        | 3        | 3        |
| ポストキュア温度         | 180     | 180      | 180      | 180     | 250      | 180      | 180      |
| ポストキュア時間         | 8       | 8        | 8        | 8       | 8        | 8        | 8        |
| 曲げ強度             | 27      | 15       | 21       | 14      | 23       | 14       | 13       |
| 曲げ弾性率            | 1990    | 1160     | 1650     | 1150    | 1680     | 1090     | 1210     |
| シャルピー衝撃強度        | 5.8     | 4.0      | 3.9      | 4.0     | 3.7      | 3.8      | 3.9      |
| 引張り強度            | 1.34    | 0.91     | 1.25     | 0.90    | 1.24     | 0.87     | 0.92     |
| 比重               | 2.07    | 1.61     | 1.41     | 1.6     | 1.43     | 1.62     | 1.67     |
| 成形収縮率            | 0.12    | 0.29     | 0.26     | 0.28    | 0.23     | 0.29     | 0.27     |
| 曲げ強度/曲げ弾性 (100℃) | 21/1750 | 12/1010  | 15/1460  | 12/1010 | 17/1520  | 11/ 970  | 12/1010  |
| 曲げ強度/曲げ弾性 (200℃) | 10/1650 | 7/ 670   | 9/1270   | 8/ 700  | 11/1300  | 7/ 670   | 10/ 870  |

【0398】

【実施例8】製造例1で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末41.4重量部及びビスフェノールA型エポキシ樹脂〔油化シェルエポキシ(株)製、商品名エピコート828〕58.6重量部を混合攪拌した後、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール〔和光純薬(株)製、1級〕2.04重量部を添加混合して、硬化剤含有樹脂組成物を得た。

【0399】この硬化剤含有樹脂組成物18重量部に、短繊維状炭素繊維6.5重量部、硫酸バリウム7部、カシューダスト8部、銅粉2部を混合し、得られた混合物を

40 所定の成形型に充填し、170℃、200kg/cm<sup>2</sup>にて10分間熱圧成形して摩擦材を製造した。

【0400】得られた摩擦材は、曲げ強度が15kgf/m<sup>2</sup>、シャルピー衝撃強度が5.0kgf・cm/cm<sup>2</sup>であった。

【0401】また、表4に示されるように、摩擦係数、磨耗量が、高温下においても良好であり、耐熱性にも優れることが判った。

【0402】

【実施例9】製造例2で得られた高反応性変性フェノール樹脂に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチ

ルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液（結合剤溶液）109.5gを得た。

【0403】上記高反応性変性フェノール樹脂溶液57.8重量部に、エピコート828（42.2重量部）、2-エチル-4-メチルイミダゾール2.04重量部を加えて、溶解混合させて硬化剤含有樹脂組成物溶液を得た。

【0404】この結合剤溶液に10%のカシューダストと黄銅線を含む炭素繊維を浸漬し、125℃の乾燥機内で8分間乾燥させ、樹脂含浸量24.0%の樹脂含浸炭素繊維を得た。この樹脂含浸炭素繊維を賦形して不織布とし、160℃、180kg/cm<sup>2</sup>で7分間熱圧成形し、180℃で4時間のポストキュアして摩擦材を製造した。

【0405】得られた摩擦材は、曲げ強度18kg/mm<sup>2</sup>、シャルピー衝撃強度5.0kgf・cm/cm<sup>2</sup>であった。

【0406】また、表4に示されるように、摩擦係数、磨耗係数が、高温下においても良好であり、耐熱性にも優れることが判った。

【0407】

【実施例10】製造例3で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末41.4重量部及びエピコート828（58.6重量部）を攪拌混合した後、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール2.04重量部を添加混合して、硬化剤含有樹脂組成物を得た。

【0408】この硬化剤含有樹脂組成物18重量部に、短繊維状炭素繊維65重量部、硫酸バリウム7部、カシューダスト8部、銅粉2部を混合し、それを所定の成形型に充填し、170℃、200kg/cm<sup>2</sup>にて10分間熱圧成形して摩擦材を製造した。

【0409】得られた摩擦材は、曲げ強度が15kg/mm<sup>2</sup>、シャルピー衝撃強度が5.0kgf・cm/cm<sup>2</sup>であった。

【0410】また、表4に示されるように、摩擦係数、磨耗係数が、高温下においても良好であり、耐熱性にも優れることが判った。

【0411】

【実施例11】製造例3で得られた高反応性変性フェノール樹脂に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液188gを得た。

【0412】上記高反応性変性フェノール樹脂溶液59.6重量部にエピコート828（40.4重量部）、2-メチル-4-メチルイミダゾール2.04重量部を加えて、溶解混合させて硬化剤含有樹脂組成物溶液を得た。

【0413】この溶液に10%のカシューダストと黄銅線を含む炭素繊維を浸漬し、125℃の乾燥機内で8分間乾燥させ、樹脂含浸量24.0%の樹脂含浸炭素繊維を得た。この樹脂含浸炭素繊維を賦形して不織布とし、160℃、180kg/cm<sup>2</sup>で7分間熱圧成形し、180℃で4時間の後焼成をして摩擦材を製造した。

【0414】得られた摩擦材は、曲げ強度が18kg/mm

<sup>2</sup>、シャルピー衝撃強度が5.0kgf・cm/cm<sup>2</sup>であった。

【0415】また、表4に示されるように、摩擦係数、磨耗係数が、高温下においても良好であり、耐熱性にも優れることが判った。

【0416】

【実施例12】製造例5で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末44.1重量部及びエピコート828（55.9重量部）を混合攪拌した後、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール2.04重量部を添加混合して、硬化剤含有樹脂組成物を得た。

【0417】当該硬化剤含有樹脂組成物18重量部に、短繊維状炭素繊維65重量部、硫酸バリウム7部、カシューダスト8部、銅粉2部を混合し、それを所定の成形型に充填し、170℃、200kg/cm<sup>2</sup>にて10分間熱圧成形した。

【0418】得られた摩擦材は、曲げ強度が14kg/mm<sup>2</sup>、シャルピー衝撃強度が5.0kgf・cm/cm<sup>2</sup>であった。

【0419】また、表4に示されるように、摩擦係数、磨耗係数が、高温下においても良好であり、耐熱性にも優れることが判った。

【0420】

【表4】

表 4

|        | 貯 蔵 量 ( $\times 10^{-1} \text{cm}^3 / \text{kg} \cdot \text{m}$ ) |      |      |      |      |      |
|--------|---|------|------|------|------|------|
|        | 100℃  | 150℃ | 200℃ | 250℃ | 300℃ | 300℃ |
| 実施例 8  | 0.45  | 0.48 | 0.48 | 0.48 | 0.43 | 0.43 |
| 実施例 9  | 0.46  | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.44 | 0.44 |
| 実施例 10 | 0.45  | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.44 | 0.44 |
| 実施例 11 | 0.48  | 0.47 | 0.47 | 0.46 | 0.45 | 0.45 |
| 実施例 12 | 0.45  | 0.46 | 0.46 | 0.46 | 0.44 | 0.44 |

## 【0421】

【実施例 13】製造例 1 で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が 60 重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性フェノール樹脂ワニス 138 g を得た。

【0422】一方、メチルエチルケトン 18 g に 4 官能エポキシ樹脂 [アラルダイト MY9512、日本チバガイギー (株) 製] 52 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g を加えて溶解させたエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0423】得られたエポキシ樹脂ワニスに上記高反応性変性フェノール樹脂ワニス 80 g を混合して、全樹脂重量中の変性フェノール樹脂の含有量が 48 重量%とな

るようにし、樹脂濃度 67 重量%のワニスを得た。このワニスのゲル化時間を JISK6910 に準拠し、140℃で測定した。その結果を表 5 に示した。

【0424】次いで、そのワニスをガラスクロス [ユニチカユーエムガラス (株) 製、201 クロスのアミノシラン処理品] に含浸させ、次いで乾燥し、さらに 125℃で 8 分間加熱処理して含浸した樹脂分の一部が硬化したプリプレグを得た。

【0425】得られたプリプレグ 8 枚を交互に重ねて 175℃、70 kg/cm<sup>2</sup> で 90 分間加熱加圧成形し、樹脂分 45 重量%のエポキシ樹脂含有高反応性変性フェノール樹脂積層板を得た。

【0426】得られた積層板の物性を表 5 に示した。

## 【0427】

【実施例 14】製造例 2 で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が 60 重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性フェノール樹脂ワニス 109.5 g を得た。

【0428】一方、メチルエチルケトン 18 g にアラルダイト MY9512 (48 g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g を加えて溶解させたエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0429】得られたエポキシ樹脂ワニスに上記高反応性変性フェノール樹脂ワニス 87 g を混合して、全樹脂重量中の変性フェノール樹脂の含有量が 52 重量%となるようにし、樹脂濃度 67 重量%のワニスを得た。このワニスのゲル化時間を実施例 13 と同様にして測定し、その結果を表 5 に示した。

【0430】次いで、そのワニスをを用い実施例 13 と同様にして樹脂分 45 重量%のエポキシ樹脂含有高反応性変性フェノール樹脂積層板を得た。

【0431】得られた積層板の物性を表 5 に示した。

## 【0432】

【実施例 15】製造例 3 で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が 60 重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性フェノール樹脂ワニス 192 g を得た。

【0433】一方、メチルエチルケトン 20 g にフェノールノボラック型エポキシ樹脂 [エピコート 152、油化シェルエポキシ (株) 製] 57 g、2-エチル-4-メチルイミダゾール 0.3 g を加えて溶解させたエポキシ樹脂ワニスを得た。

【0434】得られたエポキシ樹脂ワニスに上記高反応性変性フェノール樹脂ワニス 72 g を混合して、全樹脂重量中の変性フェノール樹脂の含有量が 43 重量%となるようにし、樹脂濃度 64 重量%のワニスを得た。このワニスのゲル化時間を実施例 13 と同様にして測定し、その結果を表 5 に示した。

【0435】次いで、そのワニスをを用い実施例 13 と同様にして樹脂分 45 重量%のエポキシ樹脂含有高反応性

変性フェノール樹脂積層板を得た。

【0436】得られた積層板の物性を表5に示した。

【0437】

【実施例16】製造例4で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が55重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性フェノール樹脂ワニス205gを得た。

【0438】この高反応性変性フェノール樹脂ワニス85.5gにビスフェノールA型エポキシ樹脂〔エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製〕53g、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.6gを加えて溶解させてワニスを得た。このワニスのゲル化時間を実施例13と同様にして測定し、その結果を表5に示した。

【0439】次いで、そのワニスを用い実施例13と同様にして樹脂分45重量%のエポキシ樹脂含有高反応性変性フェノール樹脂積層板を得た。

【0440】得られた積層板の物性を表5に示した。

【0441】

【実施例17】製造例5で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が55重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性フェノール樹脂ワニス158gを得た。

【0442】上記の高反応性変性フェノール樹脂ワニス80gにエピコート828(56g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.6gを加えて溶解させてワニスを得た。このワニスのゲル化時間を実施例13と同様にして測定し、その結果を表5に示した。

【0443】次いで、そのワニスを用い実施例13と同様にして樹脂分45重量%のエポキシ樹脂含有高反応性変性フェノール樹脂積層板を得た。

【0444】得られた積層板の物性を表5に示した。

【0445】

【表5】

表 5

| 配 合 例   | 高反応性変性フェノール樹脂 | 製造例1(部)        |           |  |  |                | 実施例13 | 実施例14 | 実施例15 | 実施例16 | 実施例17 |
|---------|---------------|----------------|-----------|--|--|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         |               | 製造例2(部)        | 製造例3(部)   | 製造例4(部)  | 製造例5(部)  | アラルダイト NY 9512 |       |       |       |       |       |
| 成 形 条 件 | エポキシ樹脂        | アラルダイト NY 9512 | エポコート 152 | エポコート 828  | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (℃)            | 175   | 175   | 200   | 175   | 175   |
|         | 硬化促進剤         | エポコート 152      | エポコート 828 | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (hr)   | 1.5            | 1.5   | 1.5   | 1.0   | 1.5   | 1.5   |
|         | ゲルタイム         | エポコート 152      | エポコート 828 | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (秒)  | 183            | 195   | 120   | 195   | 185   | 185   |
| 物 性 値   | ビール強度         | エポコート 152      | エポコート 828 | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (kgf/cm <sup>2</sup> )                             | 1.25           | 1.30  | 1.36  | 1.36  | 1.30  | 1.32  |
|         | 150℃における曲げ強度  | エポコート 152      | エポコート 828 | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (kgf/cm <sup>2</sup> )                             | 4640           | 4666  | 4990  | 4990  | 2410  | 2160  |
|         | 熱膨張係数         | エポコート 152      | エポコート 828 | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (10 <sup>-6</sup> /℃)                              | 4.64           | 4.68  | 6.95  | 6.95  | 5.29  | 5.31  |
|         | ガラス転移点        | エポコート 152      | エポコート 828 | 2-ethyl-4-(3-phenyl-2-propenyl)-6-tert-butylphenol | (℃)  | 201            | 188   | 158   | 158   | 169   | 135   |

## 【0446】

【実施例18】製造例1で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末41.3重量部およびビスフェノールA型エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ（株）製、商品名エポコート828）58.7重量部を卓上ニーダーを用いて室温で混合攪拌した後、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール(2E4MZ)（和光純薬（株）製、1級）0.2重量部、発泡剤としてジニトロソペンタメチレンテトラミン(DNPMT)5重量部、シリコン系整泡剤（日本ユニカー（株）製、L-5420）1重量部を添加混練して、硬化剤含有樹脂組成物を得た。

【0447】該硬化剤含有樹脂組成物を所定の成型型に充填し、150℃にて10分間加熱硬化・発泡させた。更に、得られた発泡体を180℃で3時間後硬化した。

【0448】その発泡体の切片を切り出して特性を測定し、表6に示した。

## 【0449】

【実施例19～22】表6に示した組成および条件に変更した以外は、実施例18と同様にして発泡体を得た。

【0450】物性の測定結果を表6に示す。

## 【0451】

【表6】



表 6

|                           |                     | 実施例18  | 実施例19  | 実施例20  | 実施例21  | 実施例22  |
|---------------------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 高反応性<br>変性フェノール樹脂         | 製造例 1               | 41.3   |        |        |        |        |
|                           | 製造例 2               |        | 44.9   |        |        |        |
|                           | 製造例 3               |        |        | 42.6   |        |        |
|                           | 製造例 4               |        |        |        | 46.8   |        |
|                           | 製造例 5               |        |        |        |        | 45.3   |
| エポキシ樹脂                    | エピコート 828           | 58.7   | 55.1   |        | 53.2   |        |
|                           | エピコート 152           |        |        | 57.4   |        | 54.7   |
| 硬化促進剤                     | 2E4M2               | 0.2    | 0.2    | 0.2    | 0.6    | 0.2    |
| 発泡剤                       | DNPMT               | 5      | 5      |        | 7      |        |
|                           | ジクロロメタン             |        |        | 20     |        | 20     |
| 脱泡剤                       | L-5420              | 1      | 1      | 2      | 2      | 1      |
| 成形条件                      | ℃/min               | 150/10 | 150/10 | 150/10 | 150/10 | 150/10 |
| 後硬化条件                     | ℃/hr                | 180/3  | 180/3  | 200/3  | 180/3  | 180/3  |
| 発泡体密度                     | kg/m <sup>3</sup>   | 35     | 42     | 55     | 42     | 50     |
| ガラス転移温度 (T <sub>g</sub> ) | ℃                   | 160    | 153    | 160    | 175    | 151    |
| 線膨張係数                     | 10 <sup>-6</sup> /℃ | 5.3    | 5.2    | 5.4    | 4.9    | 5.2    |
| 圧縮強度                      | kgf/cm <sup>2</sup> | 11.0   | 10.9   | 11.2   | 11.5   | 10.5   |

## 【0452】

【実施例23】製造例1で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液138.7gを得た。

【0453】一方、メチルエチルケトン30gに2官能エポキシ樹脂〔エピコート828、油化シェルエポキシ(株)製〕118g、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.18gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0454】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂の重量割合が4.1/5.9となる接着剤樹脂溶液を得た。

【0455】この接着剤溶液を用い、以下に説明するように、試験片を作製して各種試験を行った。

## (i) 試験片の作製法

2枚のアルミ板(25×125×0.5mm)の各々にバーコーターを用いて接着剤を塗布後、2枚を貼り合わせ、180℃、3時間熱硬化させ試験片を作製した。

## (ii) 接着性試験

JIS K-6854のT型剥離試験法に準拠し、「接着剤の剥離接着強度」を測定、更にJIS K-6850の「引張剪断接着強度」を測定した(ここで、引張速度50mm/分、雰囲気温度25℃)。

## (iii) 耐水性試験

JIS K-6857の「接着剤の耐水性試験法」により処理した後、(ii)の試験法で接着性試験を行った。

## (iv) 耐熱性試験

試験片を150℃の雰囲気中に保ち、(ii)の試験法で接着性試験を行った。

【0456】また、150℃の条件下でギヤオープン中に保存し、(ii)の試験法で接着性試験を行った。

【0457】得られた結果を表7に示した。

## 【0458】

【実施例24】製造例2で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液109.5gを得た。

【0459】一方、メチルエチルケトン20gにエピコート828(80g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.80gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0460】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂の重量割合が、4.5/5.5となる接着剤樹脂溶液を得た。

【0461】この接着剤溶液を用い、実施例23と同様にして試験片を作製し、各種試験を行った。

【0462】得られた結果を表7に示した。

## 【0463】

【実施例25】製造例3で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液191.7gを得た。

【0464】一方、メチルエチルケトン41gにエピコート828(164g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.64gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0465】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂の重量割合が、4.1/5.9となる接着剤樹脂溶液を得た。

【0466】この接着剤溶液を用い、実施例23と同様にして試験片を作製し、各種試験を行った。

【0467】得られた結果を表7に示した。

【0468】

【実施例26】製造例4で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液188.3gを得た。

【0469】一方、メチルエチルケトン32gにエポコート828(128g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.28gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0470】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂の重量割合が、4.7/5.3となる接着剤樹脂溶液を得た。

【0471】この接着剤溶液を用い、実施例23と同様にして試験片を作製し、各種試験を行った。

【0472】得られた結果を表7に示した。

表 7

|                                | 実施例23 | 実施例24 | 実施例25 | 実施例26 | 実施例27 |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 割置接着強度(kgf/25mm)               | 0.92  | 0.99  | 0.91  | 1.03  | 1.00  |
| 引張剪断接着強度(kgf/cm <sup>2</sup> ) | 162   | 178   | 161   | 183   | 179   |
| 耐水接着強度(kgf/25mm)               | 0.92  | 0.98  | 0.91  | 1.02  | 0.99  |
| 耐熱接着強度(kgf/25mm)               |       |       |       |       |       |
| 150℃、初期                        | 0.70  | 0.70  | 0.69  | 0.72  | 0.71  |
| 150℃、14日露置気後                   | 0.66  | 0.66  | 0.65  | 0.68  | 0.67  |
| 150℃、30日ギャオープン後                | 0.57  | 0.43  | 0.55  | 0.58  | 0.51  |

【0479】

【実施例28】製造例1で得られた得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液138.7gを得た。

【0480】一方、メチルエチルケトン30gに2官能エポキシ樹脂〔エポコート828、油化シェルエポキシ(株)製〕118g、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.18gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0481】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂4.1重量部、エポキシ樹脂5.9重量部の割合となるビヒクル溶液を得た。

【0482】このビヒクル溶液にタルク粉25.6重量部、酸化チタン5.0重量部、よう変剤0.8重量部を配合して防食塗料を作製した。

【0483】この防食塗料を鉄板に塗装して塗膜を形成し、180℃、3時間熱硬化後、下記の試験を行った。

(I) 硬化促進試験：7日間塩水に浸漬後、ふくれの発生の有無の試験。

(II) 耐原油促進試験：7日間原油に浸漬後の重量変

【0473】

【実施例27】製造例5で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液145gを得た。

【0474】一方、メチルエチルケトン28gにエポコート828(111g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.11gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0475】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂/エポキシ樹脂の重量割合が、4.4/5.6となる接着剤樹脂溶液を得た。

【0476】この接着剤溶液を用い、実施例23と同様にして試験片を作製し、各種試験を行った。

【0477】得られた結果を表7に示した。

【0478】

【表7】

化の有無の試験。

(III) 塩水噴霧試験：30日間噴霧後のクロスカット部の剥離幅mmによる試験。

(IV) 温度勾配試験：塗膜側を60℃、鉄板側を15℃に保持してふくれが発生する期間(日)。

(V) 耐候性試験：ウエザーメーターでの塗膜の黄変度の多少による試験。

【0484】得られた結果を表8に示した。

【0485】

【実施例29】製造例2で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液109.5gを得た。

【0486】一方、メチルエチルケトン20gにエポコート828(80g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.80gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0487】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂4.5重量部、エポキシ樹脂5.5重量部の割合となるビヒクル溶液を得た。

【0488】このビヒクル溶液にタルク粉25.6重量

部、酸化チタン5.0重量部、よう変剤0.8重量部を配合して防食塗料を作製した。

【0489】この防食塗料を鉄板に塗装して塗膜を形成し、180℃、3時間熱硬化後、実施例28と同様の試験を行った。

【0490】得られた結果を表8に示した。

【0491】

【実施例30】製造例3で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶

液191.7gを得た。  
【0492】一方、メチルエチルケトン41gにエピコート828(164g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール1.64gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0493】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂4.1重量部、エポキシ樹脂5.9重量部の割合となるビヒクル溶液を得た。

【0494】このビヒクル溶液にタルク粉25.6重量部、酸化チタン5.0重量部、よう変剤0.8重量部を配合して防食塗料を作製した。

【0495】この防食塗料を鉄板に塗装して塗膜を形成し、180℃、3時間熱硬化後、実施例28と同様の試験を行った。

【0496】得られた結果を表8に示した。

【0497】

【実施例31】製造例4で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶

液188.3gを得た。  
【0498】一方、メチルエチルケトン54gに4官能エポキシ樹脂〔アラルダイトMY9512、日本チバガイギー(株)製〕87g、2-エチル-4-メチルイミダゾ

表 8

|         | 実施例28 | 実施例29 | 実施例30 | 実施例31 | 実施例32 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 塩水促進試験  | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 耐原油促進試験 | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 塩水噴霧試験  | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |
| 湿度勾配試験  | ○     | △     | ○     | ○     | ○     |
| 耐候性試験   | ○     | ○     | ○     | ○     | ○     |

(注) ○：基準値以上で合格、△：基準値に近い。

【0510】

【実施例33】製造例1で得られた高反応性変性フェノール樹脂12.3重量部、ポリエステルポリオール70重量部を四つ口丸底フラスコに入れて、120℃で20分間攪拌(100rpm)して相溶化した。次に、得られた混合物を、1Lポリプロピレンビーカーに移し、さらに整泡剤(SH193;東レ・ダウ・コング・シリコン製)1.1重量部、水

ール0.4gを加えて溶解させたエポキシ樹脂を得た。

【0499】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂5.7重量部、エポキシ樹脂4.3重量部の割合となるビヒクル溶液を得た。

【0500】このビヒクル溶液にタルク粉25.6重量部、酸化チタン5.0重量部、よう変剤0.8重量部を配合して防食塗料を作製した。

【0501】この防食塗料を鉄板に塗装して塗膜を形成し、180℃、3時間熱硬化後、実施例28と同様の試験を行った。

【0502】得られた結果を表8に示した。

【0503】

【実施例32】製造例5で得られた高反応性変性フェノール樹脂粉末に樹脂濃度が60重量%になるようにメチルエチルケトンを加え、高反応性変性フェノール樹脂溶液145gを得た。

【0504】一方、メチルエチルケトン47gにアラルダイトMY9512(75g)、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.4gを加えて溶解させたエポキシ樹脂溶液を得た。

【0505】得られたエポキシ樹脂溶液に上記高反応性変性フェノール樹脂溶液を混合して、高反応性変性フェノール樹脂5.4重量部、エポキシ樹脂4.6重量部の割合となるビヒクル溶液を得た。

【0506】このビヒクル溶液にタルク粉25.6重量部、酸化チタン5.0重量部、よう変剤0.8重量部を配合して防食塗料を作製した。

【0507】この防食塗料を鉄板に塗装して塗膜を形成し、180℃、3時間熱硬化後、実施例28と同様の試験を行った。

【0508】得られた結果を表8に示した。

【0509】

【表8】

2.1重量部、発泡剤(HCFC141b)17.5重量部および触媒(オリヤト8:17-70タケツ製)0.7重量部を加え、20℃に調温した。次いで、20℃に調温した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート121重量部を加え、小型ミキサーで20～30秒間激しく攪拌(3000rpm)した後、得られた混合物を300mm×200mm×50mmのステンレス製型枠内に導入して発泡させ、反応開始から15分経過

した後に脱型して硬質ポリウレタンフォームを得た。

【0511】得られた硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度の測定、難燃性評価(JISA9514準拠)を行った。その結果を表9に示す。

#### 【0512】

【実施例34】製造例2で得られた高反応性変性フェノール樹脂12.3重量部、ポリエステルポリオール70重量部を四つ口丸底フラスコに入れて、120℃で20分間攪拌(100rpm)して相溶化した。次に、得られた混合物を、1Lポリプロピレンビーカーに移し、さらに整泡剤(SH193;東レ・ダウ・コング・シリコン製)1.1重量部、水2.1重量部、発泡剤(HCFC141b)17.5重量部および触媒(オリキト8;イブ・ロダック製)0.7重量部を加え、20℃に調温した。次いで、20℃に調温した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.1重量部を加え、小型ミキサーで20~30秒間激しく攪拌(3000rpm)した後、得られた混合物を300mm×200mm×50mmのステンレス製型枠内に導入して発泡させ、反応開始から15分経過した後に脱型して硬質ポリウレタンフォームを得た。

【0513】得られた硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度の測定、難燃性評価(JISA9514準拠)を行った。その結果を表9に示す。

#### 【0514】

【実施例35】製造例6で得られた高反応性変性フェノール樹脂12.3重量部、ポリエステルポリオール70重量部を四つ口丸底フラスコに入れて、120℃で20分間攪拌(100rpm)して相溶化した。次に、得られた混合物を、1Lポリプロピレンビーカーに移し、さらに整泡剤(SH193;東レ・ダウ・コング・シリコン製)1.1重量部、水2.1重量部、発泡剤(HCFC141b)17.5重量部および触媒(オリキト8;イブ・ロダック製)0.7重量部を加え、20℃に調温した。次いで、20℃に調温した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.1重量部を加え、小型ミキサーで20~30秒間激しく攪拌(3000rpm)した後、得られた混合物を300mm×200mm×50mmのステンレス製型枠内に導入して発泡させ、反応開始から15分経過した後に脱型して硬質ポリウレタンフォームを得た。

【0515】得られた硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度の測定、難燃性評価(JISA9514準拠)を行った。その結果を表9に示す。

#### 【0516】

【実施例36】製造例7で得られた高反応性変性フェノール樹脂12.3重量部、ポリエステルポリオール70重量部を四つ口丸底フラスコに入れて、120℃で20分間攪拌(100rpm)して相溶化した。次に、得られた混合物を、1Lポリプロピレンビーカーに移し、さらに整泡剤(SH193;東レ・ダウ・コング・シリコン製)1.1重量部、水

2.1重量部、発泡剤(HCFC141b)17.5重量部および触媒(オリキト8;イブ・ロダック製)0.7重量部を加え、20℃に調温した。次いで、20℃に調温した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.1重量部を加え、小型ミキサーで20~30秒間激しく攪拌(3000rpm)した後、得られた混合物を300mm×200mm×50mmのステンレス製型枠内に導入して発泡させ、反応開始から15分経過した後に脱型して硬質ポリウレタンフォームを得た。

【0517】得られた硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度の測定、難燃性評価(JISA9514準拠)を行った。その結果を表9に示す。

#### 【0518】

【実施例37】製造例8で得られた高反応性変性フェノール樹脂12.3重量部、ポリエステルポリオール70重量部を四つ口丸底フラスコに入れて、120℃で20分間攪拌(100rpm)して相溶化した。次に、得られた混合物を、1Lポリプロピレンビーカーに移し、さらに整泡剤(SH193;東レ・ダウ・コング・シリコン製)1.1重量部、水2.1重量部、発泡剤(HCFC141b)17.5重量部および触媒(オリキト8;イブ・ロダック製)0.7重量部を加え、20℃に調温した。次いで、20℃に調温した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.1重量部を加え、小型ミキサーで20~30秒間激しく攪拌(3000rpm)した後、得られた混合物を300mm×200mm×50mmのステンレス製型枠内に導入して発泡させ、反応開始から15分経過した後に脱型して硬質ポリウレタンフォームを得た。

【0519】得られた硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度の測定、難燃性評価(JISA9514準拠)を行った。その結果を表9に示す。

#### 【0520】

【比較例1】ポリエステルポリオール70重量部を1Lポリプロピレンビーカーに入れた後、さらに整泡剤(SH193;東レ・ダウ・コング・シリコン製)1.1重量部、水2.1重量部、発泡剤(HCFC141b)17.5重量部、触媒(オリキト8;イブ・ロダック製)0.7重量部を加え、20℃に調温した。次いで、20℃に調温した4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート12.1重量部を加え、小型ミキサーで20~30秒間激しく攪拌(3000rpm)した後、得られた混合物を300mm×200mm×50mmのステンレス製型枠で発泡させ、反応開始から15分経過した後に脱型して硬質ポリウレタンフォームを得た。

【0521】得られた硬質ポリウレタンフォームのフォーム密度の測定、難燃性評価(JISA9514準拠)を行った。その結果を表9に示す。

#### 【0522】

【表9】

表 9

|                             |           | 実施例33 | 実施例34 | 実施例35 | 実施例36 | 実施例37 | 比較例1 |
|-----------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| 変性フェノール樹脂                   | 製造例1      | 12.3  |       |       |       |       |      |
|                             | 製造例2      |       | 12.3  |       |       |       |      |
|                             | 製造例6      |       |       | 12.3  |       |       |      |
|                             | 製造例7      |       |       |       | 12.3  |       |      |
|                             | 製造例8      |       |       |       |       | 12.3  |      |
| ポリオール                       |           | 70    | 70    | 70    | 70    | 70    | 70   |
| イソシアネート                     |           | 121   | 121   | 121   | 121   | 121   | 121  |
| 整泡剤                         |           | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1   | 1.1  |
| 触媒                          |           | 0.7   | 0.7   | 0.7   | 0.7   | 0.7   | 0.7  |
| 水                           |           | 2.1   | 2.1   | 2.1   | 2.1   | 2.1   | 2.1  |
| 発泡剤                         |           | 17.5  | 17.5  | 17.5  | 17.5  | 17.5  | 17.5 |
| フォーム密度 (kg/m <sup>3</sup> ) |           | 30    | 30    | 30    | 30    | 29    | 31   |
| 難燃性*                        | 消火時間 (s)  | 34    | 28    | 81    | 32    | 36    | 94   |
|                             | 燃焼長さ (mm) | 55    | 41    | 102   | 51    | 57    | 150* |

\*1 JIS A9514準拠

\*2 試験片全焼を表す (試験片長さ150mm)

## 【0523】

【実施例38】ポリスチレン樹脂 (旭化成工業 商品名  
スタイロン 475D) 100重量部を180℃に調  
節した熱ロールに巻き付け、熔融させながら、製造例7  
で得られた高反応性変性フェノール樹脂37重量部を徐  
々に加えて約30分かけて混練物とした。

【0524】その混練物を所定の成形型に入れ、160  
℃にて3分間加圧成形した。得られた成形品から試験片  
を切り出し、難燃性評価 (JIS K7201準拠) を  
行った。その結果を以下表10に示した。

## 【0525】

【実施例39】ポリスチレン樹脂 (旭化成工業 商品名  
スタイロン 475D) 100重量部を200℃に調  
節した熱ロールに巻き付け、熔融させながら、製造例9  
で得られた高反応性変性フェノール樹脂30重量部を徐  
々に加えつつ、約40分かけて混練物とした。

【0526】その混練物を所定の成形型に入れ、200  
℃にて3分間加圧成形した。得られた成形品から試験片  
を切り出し、難燃性評価 (JIS K7201準拠) を  
行った。その結果を以下表10に示した。

## 【0527】

【比較例2】ポリスチレン樹脂 (旭化成工業 商品名  
スタイロン 475D) 100重量部を140℃に調節  
した熱ロールに巻き付け、熔融させながら混練物とし  
た。

【0528】その混練物を所定の成形型に入れ、200  
℃にて3分間加圧成形した。得られた成形品から試験片  
を切り出し、難燃性評価 (JIS K7201準拠) を  
行った。その結果を以下表10に示した。

## 【0529】

【実施例40】ポリカーボネート樹脂 (帝人化成社製P  
C樹脂パンライトK-1300W) 100重量部を260℃に  
調節した熱ロールに巻き付け、熔融させながら、製造例  
7で得られた高反応性変性フェノール樹脂35重量部を  
徐々に加えつつ、約40分かけて混練物とした。

【0530】得られた混練物を所定の成形型に入れ、2  
80℃にて3分間加圧成形した。得られた成形品から試  
験片を切り出し、難燃性評価 (JIS K7201準  
拠) を行った。その結果を以下表10に示した。

## 【0531】

【実施例41】ポリカーボネート樹脂 (帝人化成社製P  
C樹脂パンライトK-1300W) 100重量部を260℃に  
調節した熱ロールに巻き付け、熔融させながら、製造例  
9で得られた高反応性変性フェノール樹脂30重量部を  
徐々に加えつつ、約40分かけて混練物とした。

【0532】得られた混練物を所定の成形型に入れ、2  
80℃にて3分間加圧成形した。得られた成形品から試  
験片を切り出し、難燃性評価 (JIS K7201準  
拠) を行った。その結果を以下表10に示した。

## 【0533】

【比較例3】ポリカーボネート樹脂 (帝人化成社製P  
C樹脂パンライトK-1300W) 100重量部を260℃に調  
節した熱ロールに巻き付け、熔融させながら混練物とし  
た。得られた混練物を所定の成形型に入れ、280℃に  
て3分間加圧成形した。得られた成形品から試験片を切  
り出し、難燃性評価 (JIS K7201準拠) を行っ  
た。その結果を以下表10に示した。

## 【0534】

## 【表10】

表 10

|              |      | 実施例38 | 実施例39 | 比較例2 | 実施例40 | 実施例41 | 比較例3 |
|--------------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|
| 変性フェノール樹脂    | 製造例7 | 37    | —     | —    | 35    | —     | —    |
|              | 製造例9 | —     | 30    | —    | —     | 30    | —    |
| ポリスチレン樹脂     |      | 100   | 100   | 100  | —     | —     | —    |
| ポリカーボネート樹脂   |      | —     | —     | —    | 100   | 100   | 100  |
| 難燃性*1 (酸素指数) |      | 18.7  | 19.3  | 16.7 | 25.8  | 26.8  | 23.6 |

\*1 J I S K 7 2 0 1 準拠

フロントページの続き

(51)Int.C1.7

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 K 7/02

C 0 8 K 7/02

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

Z

101/00

101/00

C 0 9 D 5/08

C 0 9 D 5/08

161/14

161/14

163/00

163/00

C 0 9 J 161/14

C 0 9 J 161/14

163/00

163/00

F 1 6 D 69/02

F 1 6 D 69/02

A

(72)発明者 長谷川 慎

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石  
油株式会社鹿島製油所内

(72)発明者 芳賀 隆 宏

茨城県鹿島郡神栖町東和田4番地 鹿島石  
油株式会社鹿島製油所内